This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

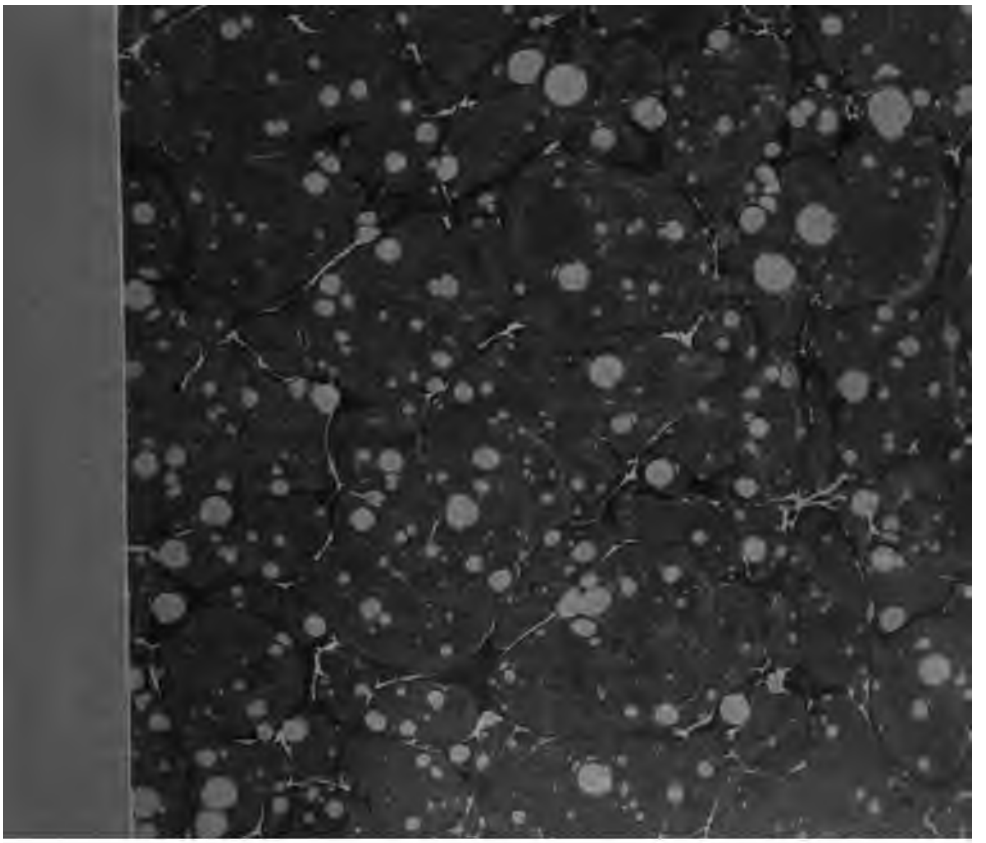
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Stanford University Libraries
3 6105 000 899 000



1905. № 6.

ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

P. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 17. HEFT 1.

DER GANZEN REIHE 322. BANDES 1. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

INS BESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG, 1905.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
ROSSPLATZ 17.

Bestellungen auf die „Annalen" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 40 M.

(Ausgegeben am 9. Juni 1905.)

Inhalt.

		Seite
1.	E. Warburg, Über die Ozonisierung des Sauerstoffs und der atmosphärischen Luft durch die Entladung aus metallischen Spitzen	1
2.	Otto von Baeyer, Absorption elektrischer Schwingungen von 70 cm Wellenlänge	30
3.	N. Kapzov, Über die Druckkräfte der Wellen, welche sich auf einer Flüssigkeitsoberfläche ausbreiten	64
4.	Heinrich Frhr. Rausch v. Traubenburg, Über den Halleffekt des Wismuts bei hohen Temperaturen. (Hierzu Taf. I.)	78
5.	Rudolf F. Pozděna, Versuche über Blondlots „Émission pesante"	104
6.	A. Einstein, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt	132
7.	H. Rubens und O. Krigar-Menzel, Flammenröhre für akustische Beobachtungen	149
8.	V. Grünberg, Farbengleichung mit Zuhilfenahme der drei Grundempfindungen im Young-Helmholtzschen Farbensystem	165
9.	Martin Gildemeister und Otto Weiss, Über einen zuverlässigen Platinschliffkontakt	174
10.	Victor Biernacki, Über einen Halbschattenanalysator	180
11.	Th. Rotarski und S. F. Žemužnyj, Pyrometrische Untersuchung einiger „flüssiger" Kristalle	185
12.	J. P. Kuenen, Über die Berechnung der Konstanten a und b der van der Waalsschen Gleichung aus den kritischen Werten	189
13.	O. Stöckert, Einige Bemerkungen zur Arbeit des Hrn. W. Merckens: „Über strahlenartige Einwirkungen auf die photographische Bromsilbergelatine"	192
14.	M. Reinganum, Berichtigung	196

Manuskripte sind an den Herausgeber, **Professor Dr. P. Drude**, zu senden. Seine Adresse ist **Berlin N.W. 7**, Neue Wilhelmstr. 16.

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE.

BAND 17.

ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 17.

DER GANZEN REIHE 322. BAND.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT FÜNF FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1905.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by the Internet Archive
in 2010 with funding from
University of Toronto

Inhalt.

Vierte Folge. Band 17.

Sechstes Heft.

		Seite
1.	E. Warburg, Über die Ozonisierung des Sauerstoffs und der atmosphärischen Luft durch die Entladung aus metallischen Spitzen	1
2.	Otto von Baeyer, Absorption elektrischer Schwingungen von 70 cm Wellenlänge	30
3.	N. Kapzov, Über die Druckkräfte der Wellen, welche sich auf einer Flüssigkeitsoberfläche ausbreiten	64
4.	Heinrich Frhr. Rausch v. Traubenberg, Über den Halleffekt des Wismuts bei hohen Temperaturen. (Hierzu Taf. I.)	78
5.	Rudolf F. Pozděna, Versuche über Blondlots „Émission pesante“	104
6.	A. Einstein, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt	132
7.	H. Rubens und O. Krigar-Menzel, Flammenröhre für akustische Beobachtungen	149
8.	V. Grünberg, Farbengleichung mit Zuhilfenahme der drei Grundempfindungen im Young-Helmholtzschen Farbensystem	165
9.	Martin Gildemeister und Otto Weiss, Über einen zuverlässigen Platinschließkontakt	174
10.	Victor Biernacki, Über einen Halbschattenanalysator	180
11.	Th. Rotarski und S. F. Žemčužnyj, Pyrometrische Untersuchung einiger „flüssiger“ Kristalle	185
12.	J. P. Kuenen, Über die Berechnung der Konstanten a und b der van der Waalsschen Gleichung aus den kritischen Werten	189
13.	O. Stöckert, Einige Bemerkungen zur Arbeit des Hrn. W. Merckens: „Über strahlenartige Einwirkungen auf die photographische Bromsilbergelatine“	192
14.	M. Reinganum, Berichtigung	196

Ausgegeben am 9. Juni 1905.

88100

Siebentes Heft.

Seite

1. P. Lenard. Über die Lichtemissionen der Alkalimetalldämpfe und Salze, und über die Zentren dieser Emissionen . 197
2. Arthur Szarvassi. Über elektromotorische Kräfte und die reversibelen Wärmetönungen des elektrischen Stromkreises . 248
3. C. Fredenhagen. Entwurf einer allgemeinen Theorie elektrolytischer Lösungskonstanten und Spannungsreihen, sowie der Löslichkeit und Dissoziation von Säuren und Basen 285
4. C. Fredenhagen. Über eine Theorie des elektrischen und dielektrischen Verhaltens der Leiter zweiter Klasse 332
5. A. Heydweiller. Über die dielektrische Festigkeit leitender Flüssigkeiten (nach Versuchen von P. Leppelmann mitgeteilt) 346
6. W. Holtz. Negative Büschel mit Stiel u. Zweigen in freier Luft 353
7. Ferdinand Braun. Der Mechanismus der elektrischen Zerstäubung; Schmelzen von Kohlenstoff; Zerlegung von Metallegierungen. (Hierzu Taf. II, Figg. 1—2.) 359
8. Ferdinand Braun. Optische Doppelbrechung in isotropen, geschichteten Medien 364
9. B. Walter. Über eine von den Strahlen des Radiotellurs in der atmosphärischen Luft erzeugte neue Strahlung. (Hierzu Taf. II, Fig. 1.) 367
10. Robert Pohl. Über das Leuchten bei Isonisation von Gasen. Zur Deutung der Versuche des Hrn. B. Walter. (Hierzu Taf. III, Figg. 1—2.) 375
11. Adolf Schmidt. Werte der erdmagnetischen Elemente zu Potsdam für das Jahr 1904 378

Ausgegeben am 4. Juli 1905.

Achtes Heft.

1. August Becker. Messungen an Kathodenstrahlen. (Hierzu Taf. IV, Figg. 1—10.) 381
2. G. Bakker. Zur Theorie der Kapillarschicht 471
3. L. Hermann. Über die Effekte gewisser Kombinationen von Kapazitäten und Selbstinduktionen 501
4. T. Retschinsky. Über die Wiedervereinigung der Ionen in Luft 518
5. A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen 549
6. B. Walter. Über das Röntgensche Absorptionsgesetz und seine Erklärung 561
7. Karl L. Schaefer. Über die Erzeugung physikalischer Kombinationstöne mittels des Stentortelephons 572
8. G. Bakker. Antwort an H. Hulshof. 584

Ausgegeben am 18. Juli 1905.

Neuntes Heft.

Seite

1. A. Winkelmann. Über die Diffusion nascierenden Wasserstoffs durch Eisen 589
2. Georg Rempp. Die Dämpfung von Kondensatorkreisen mit Funkenstrecke 627
3. John Koch. Bestimmung der Brechungsindizes des Wasserstoffs, der Kohlensäure und des Sauerstoffs im Ultrarot . . . 658
4. W. Matthies. Über die Glimmentladung in den Dämpfen der Quecksilberhaloidverbindungen $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2 . . . 675
5. Richard Thöldte. Der Einfluß der Ionisation auf die Leitungsfähigkeit des Kohärers 694
6. G. Melander. Über eine violette und ultraviolette Strahlung der Metalle bei gewöhnlichen Temperaturen 705
7. Paul Schuhknecht. Untersuchungen über ultraviolette Fluoreszenz durch Röntgen- und Kathodenstrahlen 717
8. O. Lehmann. Die Gleichgewichtsform fester und flüssiger Kristalle 728
9. H. Hausrath. Die Messung kleiner Temperaturdifferenzen mit Thermoelementen und ein Kompensationsapparat mit konstantem kleinen Kompensationswiderstand bei konstant bleibendem Hilfsstrom 735
10. Carl Forch. Die Oberflächenspannung von anorganischen Salzlösungen 744
11. B. Strasser. Über die Bestimmung des Selbstinduktionskoeffizienten von Solenoiden 763
12. U. Behn. Über die Übereinanderlagerung von Halbschatten; Bemerkung zur Arbeit des Hrn. J. Petri: Einige neue Erscheinungen etc. 772
13. Robert Fürstenau. Über einige Entladungserscheinungen in evakuierten Röhren 775
14. L. Hermann. Zusatz zu der Abhandlung: „Über die Effekte gewisser Kombinationen von Kapazitäten und Selbstinduktionen“ 779

Ausgegeben am 22. August 1905.

Zehntes Heft.

1. P. Ewers. Die Spitzenentladung in ein- und zweiatomigen Gasen 781
2. E. Madelung. Über Magnetisierung durch schnellverlaufende Ströme und die Wirkungsweise des Rutherford-Marconischen Magnetdetektors 861
3. A. Einstein. Zur Elektrodynamik bewegter Körper . . . 891
4. H. Greinacher und K. Herrmann. Über eine an dünnen Isolatorschichten beobachtete Erscheinung 922
5. R. Reiger. Lichtelektrische Zerstreuung an Isolatoren bei Atmosphärendruck 935

Seite

6. R. Reiger. Über das Verhältnis e/μ bei Kathodenstrahlen verschiedenen Ursprunges 947
7. E. Aschkinass. Die Wärmestrahlung der Metalle 960
8. E. Warburg. Über die Reflexion der Kathodenstrahlen an dünnen Metallblättchen. Nach Versuchen von S. Williams mitgeteilt 977
9. K. Olszewski. Ein Beitrag zur Bestimmung des kritischen Punktes des Wasserstoffs 986
10. K. Olszewski. Weitere Versuche, das Helium zu verflüssigen 994
11. Edmund Wiersch. Über die Deutlichkeit akustischer Reproduktionen unter dem Einfluß der Eigentöne, sowie über Membranen zur möglichst deutlichen Wiedergabe der Sprache . . 999
12. F. Himstedt und G. Meyer. Über die Bildung von Helium aus der Radiumemanation 1005
13. Georg W. A. Kahlbaum. Notiz über die verzerrten Bilder, welche durch Radiumbromid auf der photographischen Platte hervorgerufen werden. (Hierzu Taf. V.) 1009
14. Carl Forch. Das Molekularvolum des gelösten Naphtalins 1012
15. W. Nernst und H. Hausrath. Zur Bestimmung der Gefrierpunkte verdünnter Lösungen (Antwort an Hrn. Meyer-Wildermann) 1018

Ausgegeben am 26. September 1905.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Tafel I. Frhr. Rausch v. Traubenberg.
„ II. Braun, Figg. 1—2.
„ II. Walter, Fig. 1.
„ III. Pohl, Figg. 1—2.
„ IV. Becker, Fig. 1—10.
„ V. Kahlbaum.

1905. № 6.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 17.

1. *Über die Ozonisierung des Sauerstoffs und der atmosphärischen Luft durch die Entladung aus metallischen Spitzen; von E. Warburg.*

(Zweite Mitteilung.)

Die folgende Arbeit über Ozonisierung ist eine Fortsetzung meiner ersten diesbezüglichen Mitteilung[1]) und enthält 1. eine Vergleichung der Ozonbestimmung nach der Jodkalium- und Natriumarsenitmethode, 2. weitere Versuche über die Ozonisierung von 93—98 $^1/_2$ proz. Sauerstoff, 3. Versuche über die Ozonisierung der atmosphärischen Luft. Die Paragraphen sind an die erste Mitteilung anschließend fortlaufend numeriert.

§ 14. Zur Ozonbestimmung. Die Herren Ladenburg und Quasig[2]) haben kürzlich erwiesen, daß die Jodkaliummethode, wenn das Ozon durch *neutrale* Jodkaliumlösung geleitet und dieser vor dem Titrieren mit Natriumthiosulfat eine äquivalente Menge Schwefelsäure zugesetzt wird, die richtigen Werte des vorher durch Wägung bestimmten Ozongehaltes liefert. Derselben Prüfung hat Hr. Ladenburg[3]) auch die in meiner ersten Mitteilung benutzte Titriermethode durch arsenige Säure unterzogen. Er findet, daß „diese Methode keine genauen und ziemlich schwankende Resultate liefert, namentlich, wenn die Ozongemische an Ozon reich sind". In der Tat gibt das Mittel aus den diesbezüglichen Messungen des Hrn. Ladenburg den Ozongehalt um ungefähr 8 Proz. zu klein. Das Gas enthielt bei diesen Versuchen 5—9 Proz., bei den meinigen weniger als 1 Promille Ozon. Es schien mir daher notwendig, die beiden Titriermethoden direkt miteinander zu vergleichen und zwar für den kleinen von

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. **13.** p. 464. 1904.

2) A. Ladenburg u. R. Quasig, Ber. d. chem. Ges. **34.** p. 1184. 1901.

3) A. Ladenburg, Ber. d. chem. Ges. **36.** p. 115. 1903.

gemacht werden, daß man die durch die Ampereminute mir benutzten Ozongehalt. Dies konnte recht genau dadurch erzeugte Ozonmenge in demselben Apparat und unter denselben Bedingungen abwechselnd unter Anwendung der einen und der anderen Titriermethode bestimmte. Ich benutzte hierzu den Apparat II meiner ersten Mitteilung, durch welchen ich jedesmal einen genau gemessenen Strom von ungefähr $132 \cdot 10^{-6}$ Amp. 30′ lang hindurchschickte, was ungefähr 18 ccm der verwandten $^1/_{50}$ normalen Natriumthiosulfatlösung entsprach. Die Geschwindigkeit des Gasstromes war ähnlich wie bei den früheren Versuchen (§ 7). Die kleine Differenz von einigen Promille, welche sich zwischen der Einstellung der Natriumthiosulfatlösung und der Natriumarsenitlösung ergab, wurde berücksichtigt. Bei der Berechnung nach der Arsenitmethode wurden die Wägungen auf den luftleeren Raum reduziert, was die Werte um 1 Promille erhöhte, ferner auch das spezifische Gewicht der benutzten Natriumarsenitlösung berücksichtigt (1,00333), was die Werte um 3,33 Promille erniedrigte, so daß im ganzen eine Korrektion um −2,3 Promille entstand. Die angewandte Jodkaliumlösung enthielt 1 g KJ in 50 ccm. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Natriumarsenitmethode	2239	2213	2243	Mittel	2232
Jodkaliummethode	2183	2206	2224	„	2204

Die Natriumarsenitmethode liefert also unter diesen Umständen ein wenig, nämlich um 1,3 Proz. höhere Werte als die Jodkaliummethode. Die Ursache hiervon dürfte darin liegen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei der benutzten $^1/_{50}$ normalen Natriumarsenitlösung trotz des Zusatzes von Natriumbikarbonat in der Nähe der Einstellung klein wird, so daß die Bläuung zuerst nach kurzer Zeit wieder verschwindet. Dadurch wird die Menge der zuzusetzenden Jodlösung zu klein, mithin das Resultat zu groß. Bei der Jodkaliummethode habe ich eine störende Trägheit der Reaktion nicht bemerkt. Dies ist *ein* Vorteil der Jodkaliummethode. Weitere Vorteile sind, daß man es nur mit *einer* richtig zu stellenden Titrierflüssigkeit zu tun hat, welche außerdem im Gegensatz zur Jodlösung nach Treadwell[1]), und wie ich bestätigt fand, sehr beständig

1) F. P. Treadwell, Lehrbuch d. analyt. Chem. 2. p. 450. 1903.

ist, daß die Korrektion wegen Wasserverdampfung beim Durchleiten des Gases fortfällt, daß man endlich schon beim Durchleiten des Ozons die Reaktion durch Gelbfärbung der Jodlösung beobachtet. Aus diesen Gründen habe ich bei den folgenden Versuchen stets die Jodkaliummethode benutzt. Andererseits stimmen, wie oben nachgewiesen, die beiden Methoden doch soweit überein, daß die früheren Versuche mit den neuen direkt vergleichbar sind.

§ 15. *Ozonisierung des Sauerstoffs.* Die Geschwindigkeit des Gasstromes wurde bei allen Versuchen mit Sauerstoff so groß gewählt, daß merklich nur die *ozonbildende* Wirkung des Stromes zur Wirkung kam (§ 2). Aus den Versuchen der ersten Mitteilung habe ich den Schluß gezogen, daß die Ozonisierung bei der stillen Entladung den photo- und kathodochemischen Wirkungen zuzurechnen sei (§ 13), und die neuen Versuche enthalten, wie sich zeigen wird, Bestätigungen dieser Anschauung. Ferner hat sich bei den älteren Versuchen ergeben, daß die Ozonbildung bei der Spitzenentladung sehr verschiedenen Gesetzen folgt, je nachdem die Spitze negativ oder positiv ist. Es sollen daher auch hier die Beobachtungen mit negativer und positiver Spitze getrennt mitgeteilt werden. Das neue Beobachtungsmaterial umfaßt im ganzen 234 Versuche, die davon mitzuteilenden sind nach dem Beobachtungsjournal numeriert. Der zu den Versuchen Nr. 98—138 benutzte Sauerstoff war chemisch bereitet und enthielt 96 Volumprozent Sauerstoff; der zu Nr. 139—234 verwandte war aus flüssiger Luft nach v. Linde bereitet und enthielt $98^1/_2$ Volumprozent Sauerstoff. Einen Teil der Versuche hat Hr. Ewell für mich angestellt, wofür ich ihm meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

§ 16. Es wurden drei Apparate IV, V, VI benutzt (Fig. 1—3, $^1/_3$ nat. Gr.). Der Dreiweghahn mit dem Absorptionsgefäß (§ 3), bei *B* angesetzt, ist überall weggelassen. Wie früher sind immer die Spitzen mit *s*, die Platindrähte, an denen sie gezogen sind, mit *p*, die als Erdelektroden dienenden Platinbleche mit *E*, die mit diesen verbundenen Drähte, durch welche der Strom über das Drehspulengalvanometer zur Erde geht, mit *e* bezeichnet. Die Röhren, in welche die Spitzendrähte *p* eingeschmolzen waren, enthielten Quecksilber *m*, in dieses tauchten Drähte *d*, welche mit der einen

Elektrode der Töplerschen 20plattigen Influenzmaschine verbunden waren; die andere Elektrode war zur Erde abgeleitet. Geerdete Schutzringe δ bewirkten, daß keine Elektrizität durch

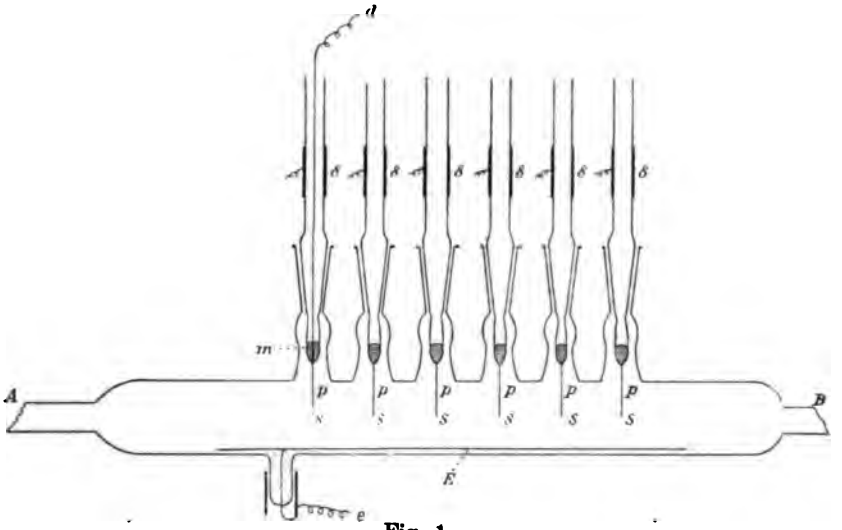


Fig. 1.

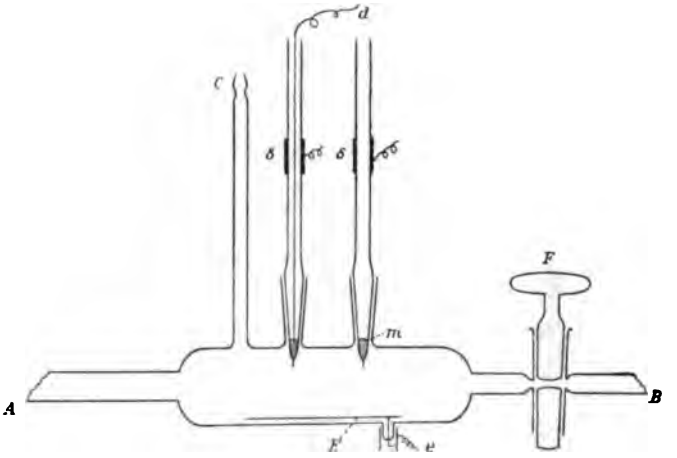


Fig. 2.

Oberflächenleitung des Glases von d zur Erdelektrode E gelangen konnte. Ein Braunsches Elektrometer, dessen Nadel mit d, dessen Gehäuse mit der Erdplatte E verbunden war, gab

die zwischen Spitze und Erdplatte bestehende Potentialdifferenz an, welche durch einen Spitzennebenschluß nach Gray[1]) mit der Hand (ohne automatische Vorrichtung) reguliert wurde. IV enthält 6, V 2 Spitzen, welche einzeln oder, nebeneinander verbunden, gleichzeitig zur Ozonisierung benutzt werden können.

I. Negatives Spitzenpotential.

§ 17. Bei der Fortsetzung der Versuche mit frisch gezogenen Spitzen fiel mir auf, daß die Ozonmenge für die Ampereminute oder, wie ich kurz sagen werde, die Ozonausbeute A, besonders für kleine Stromstärken, erheblich in die Höhe geht, wenn die Spitze längere Zeit zur Ozonbildung gebraucht wird. Als Beleg hierfür diene folgende Versuchsreihe, welche mit einer an einem 0,25 mm dicken Platindraht gezogenen Doppelspitze ausgeführt wurde. Der Draht wurde in der Mitte geknickt, an der geknickten Seite etwas zusammengedreht und dort eingeschmolzen (Fig. 3). Als Stromstärke i_1 bezeichne ich immer den von *einer* Spitze ausgehenden Strom, also im vorliegenden Fall die Hälfte des gemessenen i, in Ampere. Werden m mg Ozon in t Min. erzeugt, so ist die Ausbeute $A = m/it$. b ist der Barometerstand, der mit der Geschwindigkeit des Gasstromes etwas veränderliche Druck im Versuchsapparat ist hier 16—20 mm größer

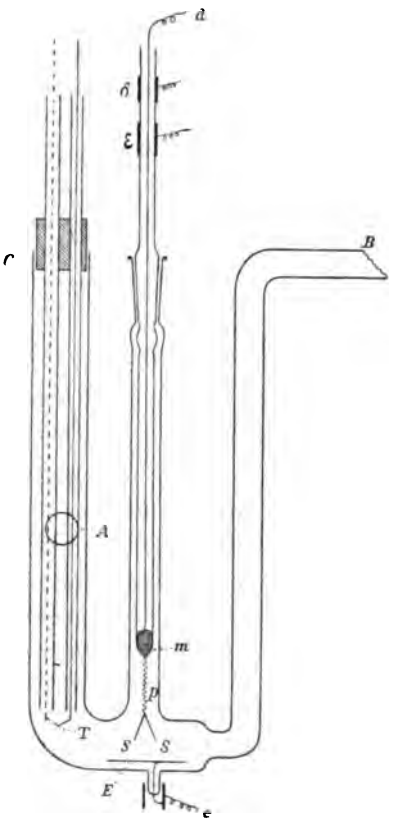


Fig. 3.

1) A. W. Gray, Ann. d. Phys. 15. p. 602. 1904.

als b. θ ist die Temperatur, V die Potentialdifferenz zwischen Spitze und Platte in Volt.

Tabelle 1.

Nr.	b	θ	V	$i_1 . 10^6$	A
103	758	17°	6080	14,6	2450
113	753	21	6960	21,9	2710
186	770	15	6420	17,5	4820
192	750	16	6300	17,5	5280
210	757	19	8800	17,5	5450

Die Spitzen waren zwischen Nr. 103 und 113 125′, zwischen 113 und 186 165′, zwischen 186 und 192 75′, zwischen 192 und 210 30′ lang zur Ozonisierung im Apparat benutzt worden. Da bei negativer Spitze die Ausbeute mit wachsender Stromstärke sinkt (§ 9), so ist durch den fortgesetzten Gebrauch die Ausbeute auf mehr als das Doppelte gewachsen. In dem schließlichen Zustande bestimmte ich die Abhängigkeit der Ausbeute von der Stromstärke und fand[1])

Tabelle 2.

Nr.	b	θ	V	$i_1 . 10^6$	A	B
214	767	22°	7230	8,83	5700	34,8
210	757	19	8800	17,5	5450	27,3
215	766	22	12500	52,3	2910	10,3

Viel weniger ändert sich die Ausbeute mit der Stromstärke bei frisch gezogenen Spitzen, für solche fand ich z. B.:

Tabelle 3.

213	765	21°	8420	17,6	2140
216	766	21	12500	52,3	2100

§ 18. Die Ursache dieses auffallenden Verhaltens erkannte ich, als ich das Spitzenlicht mit dem Mikroskop (120fache Vergrößerung) betrachtete. Frisch gezogene Spitzen liefern dabei das Bild, welches ich kürzlich beschrieben habe[2]): ein helles Fleckchen a negativen Glimmlichtes bedeckt das äußerste Ende der Spitze, alsdann folgt ein sehr schmaler dunkler Raum b, und an diesen schließt sich ein korb- oder fächerförmig gestalteter, ziemlich scharf begrenzter Lichtbüschel c. Dies sind

1) Über die Bedeutung von B vgl. § 29.

2) E. Warburg, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 1904. p. 209.

die drei Partien der Glimmentladung, indem *a* dem negativen Glimmlicht, *b* dem Faradayschen dunklen Raum, *c* dem positiven Büschel entspricht, welcher hier im Gas, bei der Glimmentladung an der Anode endigt. Bei einer Spitze hingegen, welche vielfach zur Ozonbildung gedient hat, bedeckt bei kleiner Stromstärke das negative Glimmlicht einen größeren Teil des Spitzendrahtes mit nach dem dicken Ende hin abnehmender Helligkeit. Das Bild ist sehr schön und gleicht einem Berggipfel mit beschneiten Abhängen. Der positive Büschel *c* zeigt nicht die scharfe Begrenzung wie im vorigen Fall, sondern erscheint als diffuser breiter Nebel. Das letztere zeigt sich auch bei der Betrachtung mit einer schwachen Lupe oder mit bloßem Auge, indem das als Stern erscheinende Spitzenlicht von einer dicken Aureole umgeben ist, welche bei frischer Spitze fehlt.

Dies wurde bei der Stromstärke $i_1 = 17{,}5 \cdot 10^{-6}$ gesehen (Versuch Nr. 210). Bei weiter verkleinerter Stromstärke ($i_1 = 8{,}83 \cdot 10^{-6}$, Versuch Nr. 214) konnte ich eine weitere Ausbreitung des negativen Glimmlichtes nicht mit Sicherheit konstatieren, dementsprechend geht die Ausbeute dabei nur wenig in die Höhe (von 5450 auf 5700). Wurde hingegen die Stromstärke i_1 auf $52{,}3 \cdot 10^{-6}$ gesteigert, so zeigte das Spitzenlicht die normale Beschaffenheit, wie bei frischer Spitze; dementsprechend sank die Ausbeute beinahe auf die Hälfte (Nr. 215). Daß bei frisch gezogener Spitze die Ausbeute mit der Stromstärke nur wenig veränderlich ist, kommt offenbar daher, daß hier bei allen von mir benutzten Stromstärken das Spitzenlicht die normale Beschaffenheit zeigt (Nr. 213 und 216).

§ 19. Das Vorstehende bestätigt den engen Zusammenhang zwischen der Natur des Spitzenlichtes und der Ozonausbeute; bei einiger Übung kann man es dem Spitzenlicht ansehen, welche Ausbeute ungefähr zu erwarten ist. Ich erlaube mir, die Anschauung, welche ich mir über die Ursache dieses Zusammenhanges gebildet habe, hier noch etwas näher als im § 13 auszuführen. Ionisiert man den Sauerstoff z. B. durch Röntgenstrahlen, so leitet er den Strom, ohne zu leuchten, wobei die Ionen, vielleicht weil mit neutralen Molekeln beladen, verhältnismäßig kleine Geschwindigkeiten besitzen. Ergiebiger Lichtentwickelung begegnet man in den gasverdünnten

Räumen Geisslerscher Röhren, wo die Elektronen, wie das Phänomen der Kathodenstrahlen zeigt, sich mit großer Geschwindigkeit bewegen. Dies führt zu der Vorstellung, daß das Leuchten an größere Ionengeschwindigkeit gebunden ist. Ich nehme daher an, daß bei der Spitzenentladung bei Atmosphärendruck die Ionen größere Geschwindigkeiten nur in dem Bezirk, in welchem das Leuchten stattfindet, besitzen, diese aber durch Beladung mit neutralen Molekeln sehr bald verlieren, worauf das Leuchten aufhört. Andererseits zeigt die Unabhängigkeit der Ozonausbeute vom Spitzenpotential (§ 9), daß die Elektronen, wenn sie aufgehört haben zu leuchten[1]), nicht mehr merklich ozonisieren. Wird nämlich durch Vergrößerung der Entfernung zwischen Spitze und Platte dieselbe Stromstärke bei höherem Spitzenpotential erzielt, so nimmt die Ozonausbeute nicht zu, obgleich nun die Elektronen, nachdem sie aufgehört haben zu leuchten, einen größeren Weg im Gase zurücklegen. Also nur solange die Elektronen größere Geschwindigkeit besitzen und leuchten, ozonisieren sie, sei es durch ausgesandte Ätherwellen, sei es durch den Stoß gegen die Sauerstoffmolekeln. Man kann sich nun etwa vorstellen, daß, wenn die Ionen von einer kleinen Stelle der Elektrode ausgehen (normaler Fall frischer Spitzen), sie auf dem kleinen Wege, welchen sie mit großer Geschwindigkeit zurücklegen, weniger Sauerstoffmolekeln treffen, als wenn sie von einem größeren Teil des Spitzendrahtes ausgehen (gebrauchte Spitzen); daher die größere Ozonausbeute im letzteren Fall. Die große Ozonausbeute Siemensscher Ozonröhren (§ 12) hängt vielleicht mit der dieser Entladungsform eigentümlichen kleinen Stromdichte zusammen.

§ 20. Ich verzeichne hierunter noch eine Versuchsreihe mit einer anderen Doppelspitze an einem 0,25 mm starken Platindraht.

Tabelle 4.

Nr.	b	θ	V	$i_1 . 10^6$	A
208	761	22°	8800	17,5	2050
206	755	20	—	17,6	3440
211	765	19	8860	17,6	4200

1) Ob dieselben in diesem Zustand eine, im Vergleich zu der von mir gemessenen, sehr schwache Ozonisierung doch hervorbringen, ist natürlich eine offene Frage.

Bei Nr. 203 waren die Spitzen frisch gezogen. Zwischen Nr. 203 und Nr. 206 hatte der ozonisierende Strom einer Hochspannungsbatterie im geschlossenen, mit Sauerstoff gefüllten Apparat 15 Stunden lang gewirkt; zwischen 206 und 211 weitere 15 Stunden. Die Steigerung der Ozonausbeute war wiederum von der § 17 beschriebenen Änderung des Spitzenlichtes begleitet.

§ 21. Es ist mir nicht gelungen, durch eine andere Behandlung als die beschriebene eine Platinspitze in den veränderten Zustand zu versetzen. 16stündige Behandlung einer Spitze als Kathode in freier Luft ließ die Ozonausbeute in Sauerstoff bei der Stromstärke $i_1 = 17{,}5 \cdot 10^{-6}$ ungeändert. Als wirkungslos erwies sich ferner das Platinieren einer Spitze sowie fünfstündige Behandlung als Anode oder Kathode in einem Bade von verdünnter Schwefelsäure. Auch war die Ausbeute die gleiche, mochte die Spitze lichtempfindlich sein oder nicht.[1])

Für die Stromstärke $i_1 = 17{,}5 \cdot 10^{-6}$ fand ich die Ausbeute bei Spitzen an

Tabelle 5.

Nr. 208	0,29 mm	dickem	Aluminiumdraht	2930
„ 209	0,25 „	„	Eisendraht	2180
„ 201	0,47 „	„	Kupferdraht, oxydiert	3130
„ 202	0,47 „	„	„ blank	2960

§ 22. Der Zusammenhang zwischen der Ozonausbeute und der Natur des Spitzenlichtes zeigt sich noch in einer anderen bemerkenswerten Weise. Die Abnahme der Ozonausbeute mit wachsender Stromstärke erfolgt nämlich nur bis zu einem gewissen Wert der letzteren; steigert man die Stromstärke weiter, so nimmt die Ausbeute wieder zu. Dies zeigt folgende mit dem Apparat IV gemachte Versuchsreihe, welche mit frischen Spitzen angestellt wurde und wegen der auch hier etwas hervortretenden Zunahme der Ausbeute mit dem Gebrauch (§ 17) in der Reihenfolge mitgeteilt ist, in welcher sie ausgeführt wurde. Große Stromstärke wurde durch Verringerung der Spitzenzahl erzielt. v bedeutet wie in § 7 das in der Sekunde

1) F. R. Gorton, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 1905. p. 42.

den Apparat passierende Gasvolumen in Kubikzentimetern. Die Distanz zwischen Spitze und Platte betrug 10 mm.

Tabelle 6.

Nr.	b	θ	v	V	$i_1 . 10^6$	A	Spitzenzahl
102	761	17°	7,6	—	21,9	2040	4
103	758	17	6,9	6080	14,6	2450	6
104	758	18	8,3	12510	130,7	2530	1
106	764	23	7,8	9610	52,4	1840	5
107	758	19	7,4	7000	21,9	2250	5

Die Ozonausbeute nimmt also ab, wenn die Stromstärke von 14,6 auf 21,9 und weiter auf 52,4 gesteigert wird, wächst aber wieder bei weiterer Erhöhung auf 130,7.

Beobachtet man nun das Spitzenlicht mit der Lupe oder besser mit dem Mikroskop, so bemerkt man, daß bei Annäherung an das Funkenpotential von dem positiven Licht c, das sich außerdem sehr in die Breite ausgedehnt hat, ein Büschel γ ausgeht, welcher einige Millimeter vor der Erdplatte im Gase endigt; mit dem Auftreten dieses Büschels fängt nun die Ozonausbeute mit wachsender Stromstärke zu wachsen an.

Bei dem Versuch Nr. 104 war der Spitzendraht zur Herstellung der gewünschten Entfernung von der Platte mehrfach geknickt, wobei außer an der Spitze noch an einigen anderen Stellen des negativen Drahtes ein schwaches Licht sich zeigte. Um mich zu überzeugen, daß die Steigerung der Ausbeute nicht von diesem Licht herrührte, machte ich einen Versuch mit einem kurzen geraden Spitzendraht, bei welchem jenes Licht nicht auftrat. Gleichwohl erfolgte auch hier die Zunahme der Ausbeute mit wachsender Stromstärke, sobald der positive Büschel γ auftrat, wie aus der Vergleichung des folgenden Versuches mit Nr. 106, Tab. 6 hervorgeht.

Nr.	b	θ	v	V	$i_1 . 10^6$	A	Spitzenzahl
105	769	19°	6,8	10300	104,8	2140	1

Das angewandte Spitzenpotential lag dem Funkenpotential nahe.

§ 23. An den engen Zusammenhang, welcher zwischen der chemischen Wirkung der stillen Entladung und der dieselbe begleitenden Lichterscheinung besteht, knüpft sich noch folgende Bemerkung. Ändert man die Natur des Gases, welches man der stillen Entladung unterwirft, z. B. bei der

Ozonisierung Druck oder Temperatur, so verändert man nicht nur den Stoff, welcher der chemischen Wirkung unterliegt, sondern zugleich im allgemeinen das chemisch wirksame Agens, indem erfahrungsgemäß die Lichterscheinung mit der Beschaffenheit des Gases bei derselben Stromstärke sich ändert. Viel einfacher liegen die Verhältnisse bei Versuchen, wie sie Hr. E. Regener[1]) angestellt hat, bei welchen das wirksame Agens, nämlich die ultraviolette Strahlungsquelle, konstant erhalten und allein die Beschaffenheit des Gases geändert werden kann. Dies ist bei der Beurteilung der folgenden Versuche im Auge zu behalten, bei welchen der Einfluß des Druckes und der Temperatur auf die Ozonisierung des Sauerstoffs untersucht wird.

§ 24. Den Einfluß des Druckes untersuchte ich mit dem zwei Spitzen enthaltenden Apparat V, Fig. 2. Das Versuchsrohr kommunizierte durch einen Rohrstutzen *C* mit dem einen Schenkel eines Quecksilbermanometers, dessen anderer Schenkel in die freie Luft mündete. Vor dem (nicht gezeichneten) Dreiwegehahn II, welcher zum Absorptionsgefäß führte, war ein zweiter Hahn I von kleinerem Querschnitt mit einfacher Bohrung eingeschaltet; durch Einstellung dieses Hahnes und der Auslaßschraube am Druckreduzierventil der Bombe wurde der gewünschte Überdruck und zugleich die gewünschte Geschwindigkeit des Gasstromes hervorgebracht. Der $98^1/_2$ proz. Sauerstoff passierte Vorlagen von Natronkalk (67 cm) und Baumwolle (18 cm), trat alsdann in den Versuchsapparat und von hier durch die Hähne I und II in das Absorptionsgefäß.

Zu Beobachtungen bei vermindertem Druck wurden die beiden Hähne I und II vollständig gegen das Absorptionsgefäß geöffnet und an dieses unter Einschaltung einer Schlauchklemme eine Wasserstrahlpumpe angesetzt. Durch Regulierung an der Schlauchklemme und der Auslaßschraube des Druckreduzierventils wurde der gewünschte Unterdruck und zugleich die gewünschte Geschwindigkeit des Gasstromes hervorgebracht. Die letztere konnte hier nicht durch Auffangen des Gases gemessen werden; ich bestimmte sie näherungsweise, indem ich zu einem bestimmten Zeitpunkt den Gaszufluß unterbrach und

1) E. Regener, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1904. p. 1228.

die in gemessener Zeit eintretende Druckabnahme beobachtete, aus welcher, indem das Volumen des Apparates bekannt war, die Geschwindigkeit des Gasstromes sich ergab.

In jedem Falle schlossen Hähne und Schliffe ohne Schmiermittel hinreichend dicht. Bei den Versuchen unter vermindertem Druck war an der Auslaßschraube des Ventils erheblicher Unterdruck vorhanden; es mußte daher hier sehr sorgfältig abgedichtet werden, damit dem Gase keine atmosphärische Luft sich beimengte.

Wegen der Veränderlichkeit der Ozonausbeute mit dem Gebrauch der Spitzen wurden immer Versuche bei Atmosphärendruck eingeschaltet.

§ 25. Hierunter folgen zunächst die Ergebnisse, welche mit länger gebrauchten Spitzen erhalten wurden. Das Volumen v ist immer auf den beigesetzten atmosphärischen Druck b reduziert. p ist der Druck im Apparat.

Tabelle 7.

98½ proz. Sauerstoff. $i_1 = 87{,}4 \cdot 10^{-6}$.

Nr.	b	θ	v	p	V	A	A/p
				Verminderter Druck.			
153	771	18°	3,6	461 mm	3810	2180	
154	764	17	10	784	5220	3090	
155	764	17	2,7	458	3810	2190	
156	764	18	9,3	784	5220	3160	
				Erhöhter Druck.			
157	761	15°	12,5	1210	6900	5350	
158	761	16	10,9	780	5220	3330	
159	761	16	10,9	780	5220	3280	
160	761	17	12,5	1210	6900	5490	

Hieraus ergeben sich folgende Mittelwerte:

				Verminderter Druck.			
153. 155	768	18°	3,2	460	3810	2190	4,76
154. 156	764	18	9,7	784	5220	3130	3,99
				Erhöhter Druck:			
158. 159	761	16°	10,9	780	5220	3310	4,24
157. 160	761	16	12,5	1210	6900	5420	4,49

Folgende Versuche wurden mit wenig gebrauchten Spitzen angestellt.

Tabelle 8.

$98^1/_2$ proz. Sauerstoff. $i_1 = 17{,}5 \cdot 10^{-6}$.

Nr.	b	θ	v	p	V	A	A/p
229	767	17°	7,8	787	7120	2520	
230	767	18	12,5	1215	9520	3590	
231	768	18	12,5	1201	9880	3570	
232	768	18	10,0	788	7410	2710	
233	752	17	3,0	465	5520	2120	
234	752	17	7,8	772	7410	3000	
			Mittelwerte: Verminderter Druck.				
233	752	17°	3,0	465	5520	2120	4,55
232. 234	760	18	8,9	780	7410	2860	3,67
			Erhöhter Druck.				
229. 232	768	18°	8,9	788	7270	2620	3,32
230. 231	768	18	12,5	1208	9700	3580	2,97

Die Ozonausbeute steigt also mit wachsendem Druck. Bei der Beurteilung dieses Ergebnisses muß man nach § 23 fragen, ob die Lichtentwickelung an der Spitze sich mit dem Druck ändert. Obgleich ich innerhalb der hier benutzten Grenzen des Druckes darüber nichts Sicheres konstatieren konnte, so nimmt doch jedenfalls bei größerer Druckabnahme die Lichtentwickelung mit abnehmendem Druck zu, woraus ich schließe, daß das chemisch wirksame Agens mit wachsendem Druck jedenfalls nicht intensiver wird. Das Wachsen der Ozonausbeute mit wachsendem Druck kann man sich nach § 19 so erklären, daß die Ionen, ehe sie ihre chemische Wirkung verlieren, eine um so größere Zahl von Molekeln treffen, je höher der Druck ist.

Die Größe A/p nimmt in der Mehrzahl der Fälle mit steigendem Druck ab, doch kommt auch das entgegengesetzte Verhalten vor. Aus allen Versuchen, die ich über diesen Gegenstand gemacht habe, scheint mir hervorzugehen, daß eine einfache, durchgreifende Gesetzmäßigkeit hier nicht besteht. Die Lichtentwickelung wird wahrscheinlich je nach der Stromstärke und Beschaffenheit der Spitze durch den Druck in verschiedener Weise beeinflußt. Gleichwohl habe ich aus den

obigen Ergebnissen Interpolationsformeln berechnet, welche auf der Voraussetzung beruhen, 1. daß wenn durch veränderte Spitzenbeschaffenheit die Ausbeute A für *einen* Druck erhöht wird, sie in demselben Verhältnis für *jeden* Druck erhöht wird; 2. daß die Ausbeute nur von der Dichte des Sauerstoffs abhängt, einerlei ob dieselbe durch Druck- oder Temperaturänderung variiert wird. Die letztere Voraussetzung trifft nach § 26 innerhalb ziemlich weiter Temperaturgrenzen annähernd zu, wird also jedenfalls bei Temperaturen, welche der Zimmertemperatur nahe liegen, als gültig betrachtet werden können.

So liefert Tab. 7 für gebrauchte Spitzen, bei wahrscheinlich wenig anormaler Lichtentwickelung (§ 18) mit der Stromstärke $i_1 = 37{,}4 \cdot 10^{-6}$ zwischen $p = 780$ und 1210 mm

$$(1) \qquad A' = A \cdot \frac{0{,}00958 \cdot p'/1 + \alpha t' - 1}{0{,}00958 \cdot p/1 + \alpha t - 1},$$

zwischen $p = 780$ und 460 mm

$$(2) \qquad A' = A \cdot \frac{0{,}0036 \cdot p'/1 + \alpha t' + 1}{0{,}0036 \cdot p/1 + \alpha t + 1}.$$

Ebenso Tab. 8 für frische Spitzen mit normaler Lichtentwickelung bei der Stromstärke $i_1 = 17{,}5 \cdot 10^{-6}$ zwischen $p = 790$ und 1210 mm

$$(3) \qquad A' = A \cdot \frac{0{,}00297 \cdot p'/1 + \alpha t' + 1}{0{,}00297 \cdot p/1 + \alpha t + 1},$$

zwischen $p = 770$ und 470 mm

$$(4) \qquad A' = A \cdot \frac{0{,}00384 \cdot p'/1 + \alpha t' + 1}{0{,}00384 \cdot p/1 + \alpha t + 1}.$$

A' bezieht sich auf p', t'; A auf p, t.

§ 26. Der Einfluß der Temperatur wurde untersucht in dem Apparat VI (Fig. 3). Der $98^1/_2$ proz. Sauerstoff trat durch die § 24 beschriebenen Vorlagen in ein aufgerolltes, 3,3 m langes Bleirohr, welches sich samt dem unteren Teil des Apparates in dem Temperaturbad befand; alsdann bei A in den Apparat. T ist die eine Lötstelle eines Thermoelementes Kupfer–Konstantan (Dicke des Konstantandrahtes 0,2 mm), dessen beide andere Lötstellen sich in einem Wasserbade befanden und dessen elektromotorische Kraft durch einen Kompensationsapparat gemessen wurde. Das Thermoelement zeigte eine Temperatur, welche sich nur um Bruchteile eines

Grades von der Badtemperatur unterschied, wenn diese, wie im Fall eines Wasserbades, gleichförmig war.

Die anderen Versuche wurden bei konstantem Druck gemacht und zwar mit einer viel gebrauchten Doppelspitze an einem 0,25 mm starken Platindraht. Gleichwohl war bei der größeren Stromstärke der folgenden Reihe, wie die Werte der Ausbeute zeigen, die Lichtentwickelung ziemlich normal. θ ist die Temperatur nach dem Thermoelement.

Tabelle 9.

$98^1/_2$ proz. Sauerstoff. $i_1 = 37{,}4 \cdot 10^{-6}$.

Nr.	b	θ	v	p	V	A
173	763	16 °	9,6	780	7590	2450
174	765	79,5	9,3	782	6560	2260
175	772	17	10,4	789	7470	2560
176	772	17	9,6	789	7410	2550
177	772	80,1	10,4	789	6440	2370
178	772	12,5	8,3	789	7590	2610
178	772	12,5	8,3	789	7590	2610
179	764	79,7	10,9	780	6320	2330
180	764	79,6	10,4	780	6320	2300
182	769	15,8	9,3	786	7350	2540
182	769	15,8	9,3	786	7350	2540
183	769	79,8	9,6	786	6320	2360
184	769	14,9	8,3	786	7350	2590

Indem man die Mittel nimmt, ergibt sich:

Tabelle 9a.

Nr.	b	θ	v	p	V	A	A ber.
173. 175	768	16,5 °	10	785	7530	2510	
174	765	79,5	9,3	782	6560	2260	2190
176. 178	772	14,8	9	789	7500	2580	
177	772	80,1	10,4	789	6440	2370	2230
178. 182	771	14,2	8,8	788	7470	2580	
179. 180	764	79,7	10,7	780	6320	2320	2220
182. 184	769	15,4	8,8	786	7350	2570	
183	769	79,8	9,6	786	6320	2360	2230

Die Ausbeute ergibt sich also bei 80° unter konstantem Druck kleiner als bei der Zimmertemperatur. Es fragt sich, ob dies nach § 25 lediglich eine Folge der mit der Temperatursteigerung verknüpften Abnahme der Gasdichte ist. Berechnet man nun unter dieser Annahme aus der Formel (2), § 25, die auf 80° bezügliche Ausbeute aus der bei der Zimmertemperatur beobachteten, so erhält man die unter A ber. verzeichneten Werte, welche im Mittel um 4 Proz. kleiner sind als die beobachteten. Danach würde die Ausbeute bei konstanter Gasdichte bei 80° etwas größer sein als bei der Zimmertemperatur.

Das entgegengesetzte Ergebnis liefert die folgende Versuchsreihe mit denselben Spitzen, aber kleinerer Stromstärke und anormaler Lichtentwickelung.

Tabelle 10.

$98^1/_2$ Proz. Sauerstoff. $i_1 = 17{,}5 \cdot 10^{-6}$.

Nr.	b	θ	v	p	V	A
186	770	15°	9,3	786	6420	4820
187	770	−16,5°	9,3	786	6720	5560
188	769	−13,2	10	785	6720	5380
189	768	16	10	785	6140	4730
189	768	16	10	785	6140	4730
190	766	80,8	9,6	783	5340	3080
191	766	80,1	10,4	783	5460	3470
192	767	16	10,9	783	6240	5230

Die Temperaturen unter 0° wurden durch eine Kältemischung hervorgebracht.

Indem wieder die Mittelwerte genommen werden:

Tabelle 10a.

Nr.	b	θ	v	p	V	A	A ber.
186. 189	769	15,5°	9,7	786	6280	4780	
187. 188	770	−14,9	9,7	786	6720	5470	5160
189. 192	768	16	10,5	784	6190	4980	
190. 191	766	80,5	10	783	5400	3280	4300

Auch hier sinkt die Ausbeute bei konstantem Druck mit wachsender Temperatur. Berechnet man aber die Ausbeute aus den auf Zimmertemperaturen bezüglichen Werten für −14,9° und +80,5° bez. nach den allerdings auf frische

Spitzen bezüglichen Formeln (3) und (4), § 25, so findet man nach Tab. 10a jene kleiner, diese größer als beobachtet, wonach bei konstanter Gasdichte die Ausbeute hier mit wachsender Temperatur erheblich sinken würde. Ich vermute nach den Versuchen des folgenden Paragraphen, daß dieses Ergebnis mit der anormalen Lichtentwickelung zusammenhängt.

§ 27. Ich habe nämlich die mir nicht unwichtig scheinende Frage, welchen Einfluß die Temperatur bei konstanter Dichte auf die Ozonausbeute hat, direkt geprüft, und zwar für frisch gezogene Spitzen, um anormale Lichtentwickelung auszuschließen. Dazu entfernte ich das Thermoelement, dessen Angaben mit der Temperatur des Wasserbades nahe übereinstimmte, verband den Versuchsapparat bei C mit dem Manometer und regulierte den Gasdruck so, daß die Gasdichte bei tieferer und höherer Temperatur nahezu konstant blieb. Hierunter folgen die Ergebnisse für zwei Stromstärken.

Tabelle 11.

$98^1/_2$ Proz. Sauerstoff. $i_1 = 17{,}5 \cdot 10^{-6}$.

Nr.	b	θ	v	p	V	A
217	761	12 °	—	782	6440	2180
218	761	80	8,9	951	5970	2480
219	761	12,8	—	784	6440	2660
220	754	11,6	9,3	776	6260	2710
221	754	80	7,8	963	6180	2880
222	754	12	7,8	774	6440	2790
			$i_1 = 52{,}4 \cdot 10^{-6}$.			
223	759	10,1	9,6	782	10600	2310
224	760	80,8	8,9	979	8860	2220
225	760	10,7	8,6	782	9770	2350
226	768	14,9	7,1	789	9630	2300
227	769	80	13,5	980	8920	2330
228	769	15	14,3	794	9310	2420

Die folgende Tab. 11a enthält die Mittelwerte; ferner unter p ber. den Druck, welchen die Konstanz der Gasdichte erfordert hätte und welcher von dem beobachteten ein wenig abweicht; endlich unter A korr. die auf p ber. nach § 25 reduzierten, von den beobachteten wenig verschiedenen A-Werte.

Tabelle 11a.

Nr.	θ	p	p ber.	V	A	A korr.
		$i_1 = 17{,}5 \cdot 10^{-6}$.				
217. 219	12,4°	783	—	6440	2420	2420
218	80	951	969	5970	2480	2520
220. 222	11,8	775	—	6350	2750	2750
221	80	963	962	6180	2880	2880
		$i_1 = 52{,}4 \cdot 10^{-6}$.				
223. 225	10,4	782	—	10190	2330	2330
224	80,3	979	976	8860	2220	2215
226. 228	15	792	—	9470	2360	2360
227	80	980	971	8920	2330	2310

Es ergibt sich also die Ozonausbeute für konstante Gasdichte bei 80° für die kleinere Stromstärke um 4 Proz. größer, für die größere um 4 Proz. kleiner als bei der Zimmertemperatur.

Zusammenfassend kann man sagen, daß mit steigender Temperatur bei konstantem Druck die Ozonausbeute stets sinkt, daß dies bei frischen Spitzen zum größten Teil auf der mit steigender Temperatur erfolgenden Abnahme der Gasdichte beruht, daß endlich, wenn die Gasdichte konstant gehalten wird, die Ozonausbeute sich zwischen +10° und +80° nur um einige Prozente ändert. Das letztgenannte Ergebnis stimmt überein mit einem früher[1]) nach einer ganz anderen Methode, nämlich mit dem Differentialozonometer gefundenen, bei welchem die Ozonisierung durch die mit ihr verbundene Druckabnahme gemessen wird. Dabei ergab sich die ozonbildende, l. c. durch die Größe β gemessene Wirkung der Spitzenentladung zwischen 0° und +50°, indem die Gasdichte konstant blieb, nahezu unabhängig von der Temperatur. Doch ist diese Methode zur Bestimmung der ozonbildenden Wirkung, indem die ozonzerstörende eliminiert werden muß, weniger zuverlässig. Noch ist anzumerken, daß nach Tab. 11a bei konstanter Dichte des Sauerstoffs das eine bestimmte Stromstärke liefernde Spitzenpotential mit steigender Temperatur abnimmt. Auch dies ist im Einklang mit früheren Versuchen.[2])

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. 9. p. 788. 1902.
2) E. Warburg, Ann. d. Phys. 2. p. 818. 1900.

II. Sauerstoff, positives Spitzenpotential.

§ 28. Es ist schon im § 10 auf den Unterschied in dem Verhalten positiver und negativer Spitzenpotentiale aufmerksam gemacht worden. Bei negativer Spitze ist die Ausbeute am größten bei sehr kleiner Stromstärke, mit deren Wachsen sie bis zu einem Minimum abnimmt (§ 22). Bei positiver Spitze ist die Ausbeute am kleinsten bei sehr kleiner Stromstärke, bei welcher das Spitzenlicht sich auf eine dünne Lichthaut auf der Spitze beschränkt, wächst aber, sowie der positive Büschel hinzutritt, schnell mit der Stromstärke, um schließlich Werte zu erreichen, welche für frische Spitzen die größten bei negativem Spitzenpotential erhältlichen übertreffen.

Bei der weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes hat es sich nun gezeigt, daß die Ausbeute hier sehr durch die Beschaffenheit des positiven Büschels beeinflußt wird, welche, wie die Beschaffenheit der positiven Lichtsäule bei der Glimmentladung, von sehr vielen schwer kontrollierbaren Umständen abhängt. Doch gelang es durch Variierung der Versuchsbedingungen noch erheblich höhere Werte der Ausbeute als bei den früheren Versuchen, nämlich Werte über 5000, zu erreichen, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, in welcher d die Dicke des Drahtes, an welchem die Spitze gezogen ist, D die Entfernung zwischen Spitze und Platte bedeutet. Der Druck im Apparat war ungefähr 30 mm Q. höher, als der äußere Luftdruck b.

Tabelle 12.

Positives Spitzenpotential.

Nr.	d mm	D mm	b	θ	v	V	$i_1 . 10^6$	A	B[1]
				98 proz. Sauerstoff.					
62	0,1	13,5	761	16°	9,3	12900	77,2	2230	7,68
63	0,5	3,6	760	17	9,8	5710	22,9	2990	28,1
61	0,5	13,5	761	16	10,5	12900	87,4	4770	16,8
65	1,0	4	757	18	11,4	6900	42,5	5220	33,4
66	1,0[2])	4	755	18	11,5	5590	29,4	4560	36,0
68	1,0	4	757	18	8,0	5970	43,9	5130	37,9
				98½ proz. Sauerstoff.					
81	1	4,4	762	20	10,5	7830	47,9	5680	32,0
82	2	5,0	762	19	7	7710	62,4	4080	23,4

1) Die Bedeutung von B vgl. § 29.

2) Kupferdraht.

Im allgemeinen läßt sich auf Grund der Versuche über Ozonisierung bei positivem Spitzenpotential folgendes sagen:

1. Durch längeren Gebrauch verlieren Platinspitzen die Fähigkeit, einen positiven Büschel zu bilden, indem statt seiner die Funkenentladung eintritt. Es empfiehlt sich daher hier der Gebrauch ziemlich frischer Spitzen.

2. Da mit wachsender Stromstärke die Ausbeute wächst, so empfiehlt es sich, mit dem Spitzenpotential nahe an das Funkenpotential heranzugehen; dies ist in den Versuchen der Tabelle stets geschehen.

3. Mit wachsender Entfernung zwischen Spitze und Platte wächst die Ausbeute, indem dabei der Büschel länger und breiter wird (Nr. 63 und 61).

4. Im allgemeinen zeigt es sich vorteilhaft, die Spitzen an dickeren, bis zu 1 mm starken Drähten zu ziehen (Nr. 61 bis 68). Eine weitere Steigerung der Drahtdicke fand ich nicht vorteilhaft (Nr. 81, 82); auch ist bei dickeren Drähten die Spitzenentladung mit positivem Büschel nicht mehr mit Sicherheit durch Regulierung der Stromstärke zu erlangen, indem oft spontan die Funkenentladung einsetzt.

Es haben indessen noch andere Umstände, als die erwähnten, Einfluß auf die Beschaffenheit des Büschels bez. auf die Ausbeute, Umstände, welche ich bis jetzt nicht scharf zu formulieren vermag. Es ist daher nicht zu erwarten, daß bei Innehaltung der bei den Versuchen angegebenen Bedingungen jedesmal die angegebenen Werte der Ausbeute erhalten werden.

§ 29. In technischer Beziehung kommt es an auf das Verhältnis der erzielten Ozonmenge zur aufgewendeten Arbeit. Diese Größe möge die *technische Ozonausbeute* heißen und in Gramm Ozon für die Pferdestunde durch B bezeichnet werden. Es ist

$$B = \frac{A}{V} \cdot \frac{60 \cdot 736}{1000} = 44{,}16 \cdot \frac{A}{V} \cdot \quad (4)$$ [1])

Aus § 17—29 geht nun hervor, daß bei der Ozonisierung des Sauerstoffs durch Gleichstrom die größte technische Ausbeute durch sehr verschiedene Maßnahmen erhalten wird, je

1) Hierbei ist vorausgesetzt, daß der Strom bei der Spitzenentladung als konstant betrachtet werden kann, was nach Untersuchung mittels eines eingeschalteten Geisslerschen Rohres der Fall war.

nachdem man mit negativem oder positivem Spitzenpotential arbeitet. Im ersteren Fall wird man gebrauchte Spitzen, möglichst kleine Stromstärke und möglichst geringe Entfernung zwischen Spitze und Platte anwenden, soweit die hier günstige anormale Lichtentwickelung auch bei kleiner Distanz bestehen bleibt. Bei positiver Spitze wird man frische Spitzen, ziemlich starke Drähte (nicht unter 1 mm) und ein dem Funkenpotential nahe kommendes Spitzenpotential anwenden. Auch hier ist eine nicht zu große Entfernung zwischen Spitze und Platte zweckmäßig, da mit wachsender Entfernung zwar die Stromausbeute wächst, die technische Ausbeute aber abnehmen kann, wie aus Tab. 12, Nr. 63 und 61 (§ 28) hervorgeht. Die größte technische Ausbeute ergab bei positiver Spitze Versuch Nr. 68, Tab. 12, § 28 (1 mm starker Draht, 4 mm Entfernung zwischen Spitze und Platte, 93 proz. Sauerstoff) mit 37,9 g Ozon pro Pferdestunde[1]); bei negativer Spitze Versuch Nr. 214, Tab. 2, § 17 (Entfernung 14 mm) mit 34,8 g Ozon pro Pferdestunde. Unzweifelhaft kann dieser Wert durch Wahl einer kleineren Entfernung noch erhöht werden.

Bezüglich der Ersetzung des Platins durch anderes Material gibt für negative Spitze § 21 Fingerzeige. Bei positiver Spitze kann ohne beträchtliche Verringerung der Ausbeute Platin durch Kupfer ersetzt werden (§ 28, Tab. 12, Nr. 66).

III. Ozonisierung der atmosphärischen Luft.

§ 30. In der atmosphärischen Luft bildet die Funkenentladung jedenfalls hauptsächlich N_2O_4; als ich im Apparat II die Funkenentladung auf einen Strom atmosphärischer Luft wirken ließ, konnte ich keinen Ozongeruch im austretenden Gase bemerken. Aber auch bei der Spitzenentladung entsteht in der Luft neben Ozon auch N_2O_4, wodurch die Verhältnisse viel komplizierter werden als bei der Ozonisierung des Sauerstoffs. Zunächst wird die Bestimmung des Ozons erschwert, indem auch N_2O_4 aus der Jodkaliumlösung Jod frei macht; es muß also vor der Ozonbestimmung das N_2O_4 entfernt werden.

Um über die Gegenwart von N_2O_4 zu entscheiden, benutzte ich die Tatsache, daß, wenn eine mit N_2O_4 behandelte

1) Natürlich gilt auch hier das am Ende des § 28 Gesagte.

Jodkaliumlösung wie bei der Ozonbestimmung mit Natriumthiosulfatlösung titriert wird, das Phänomen der Nachbläuung auftritt. D. h., wenn die mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure und Stärke versetzte Lösung durch Natriumthiosulfat entfärbt ist, so tritt nach kurzer Zeit aufs neue Bläuung ein.[1]) Wenn man die reine Jodkaliumlösung (1 g KJ in 50 ccm) mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure und Stärke versetzt, so tritt allerdings durch die Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf die gebildete HJ freies Jod und dadurch Bläuung ein, aber bei 16° geschah dies erst nach etwa 5 Stunden und zur Entfärbung waren nach 24 Stunden bei 50 ccm angewandter Lösung in drei Versuchen bez. 0,1, 0,16, 0,24, im Mittel 0,17 ccm der $^1/_{50}$ normalen Natriumthiosulfatlösung erforderlich. Dieser Umstand bringt also bei der Ozonbestimmung keinen Fehler hervor. Als aber die Ozonisierungsversuche mit atmosphärischer Luft gemacht wurden, trat die Nachbläuung schon nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde auf und in viel stärkerem Maße als eben beschrieben.

Es ist also nötig, das ozonisierte Gas, ehe es in die neutrale Jodkaliumlösung gelangt, durch ein Absorptionsmittel zu leiten, welches N_2O_4 zurückhält, ohne den Ozongehalt merklich zu beeinflussen. Eine Vorlage von $^1/_{10}$ normaler Kalilauge erfüllte die zweite Bedingung nicht, indem bei einem Versuch wie § 14, bei Einschaltung dieser Vorlage, statt 17,5 nur 11,6 ccm Natriumthiosulfat zur Entfärbung hinreichten. Als aber die Vorlage anstatt mit der Kalilauge mit reinem Wasser beschickt ward, erhielt man anstatt 17,5 ccm 17,4, so daß die Wasservorlage, wie später öfter konstatiert wurde, den Ozongehalt nicht merklich verringerte. Die Wasservorlage (Länge der Wassersäule 24 cm, enthalten in dem § 3 beschriebenen Absorptionsgefäß) erwies sich nun bei dem schwachen Gehalt des Gases an N_2O_4, und wenn die Geschwindigkeit des Gasstromes nicht zu groß war (§ 32), auch hinreichend, um das Phänomen der Nachbläuung zu beseitigen und, wie ich hieraus schließe, das N_2O_4 wegzunehmen.[2])

1) Vgl. auch J. K. Clement, Ann. d. Phys. 14. p. 337. 1904.

2) Aus einigen Versuchen scheint mir hervorzugehen, daß unsaubere Kautschukverbindungen die Bildung von N_2O_4 begünstigen. Jedenfalls trat bei den mitzuteilenden Versuchen keine Nachbläuung auf.

Dabei könnte indessen die Wasservorlage in diesem Fall, wenn auch nicht beim Sauerstoff, den Ozongehalt verringern. Aus N_2O_4 entsteht nämlich durch Reaktion mit kaltem Wasser HNO_3 und HNO_2, welches durch Ozon zu HNO_3 oxydiert wird. Um den Verlust zu schätzen und zugleich die Wirkung der Wasservorlage zu kontrollieren, machte ich folgenden Versuch. Atmosphärische Luft wurde im Apparat IV ozonisiert und der Ozongehalt zu 3,84 mg gefunden; alsdann der Versuch wiederholt, nachdem die Jodkaliumvorlage durch eine zweite Wasservorlage ersetzt war. Hr. Mylius war so freundlich, den Salpetersäuregehalt der beiden Wasservorlagen zu prüfen, welchen er auf 0,35 mg für die erste, auf 0,02 mg für die zweite schätzte. 0,35 mg HNO_3 sind $0{,}35/63 = 0{,}0056$ mg äq. HNO_3; es entstehen also 0,0028 mg äq. HNO_2, welche $0{,}0028 \cdot 48 = 0{,}13$ mg Ozon zerstören, d. h. $0{,}13/3{,}84 = 3{,}5$ Proz. der ganzen Menge. Die im folgenden angegebenen Ozonmengen sind also wahrscheinlich um 3—4 Proz. zu klein, indem eine Korrektion nicht angebracht ist. Ferner ist der Salpetersäuregehalt der zweiten Vorlage so klein, daß die erste ausreichend erscheint.

Um die Absorption des Ozons im Wasser unschädlich zu machen, wurde das Gas immer erst 5′ lang durch die Wasservorlage und erst dann durch die Jodkaliumvorlage geleitet.

§ 31. Die atmosphärische Luft wurde mittels eines Wasserstrahlpumpengebläses durch den Apparat hindurchgepreßt, nachdem sie Vorlagen von Baumwolle, Natronkalk und Schwefelsäure (Perlenrohr 126 cm lang) passiert hatte. Der Druck im Versuchsapparat war ungefähr 40 mm Q. höher als der atmosphärische Luftdruck.

§ 32. Ich beginne wieder mit den Versuchen bei negativem Spitzenpotential. Da die Ausbeute hier erheblich kleiner ist als bei Sauerstoff, so benutzte ich, um eine hinreichende Ozonmenge in nicht zu langer Zeit (gewöhnlich 20 Minuten) zu erhalten, den Apparat IV mit 6 Spitzen.

Es tritt nun hier die Komplikation ein, daß mit abnehmender Geschwindigkeit des Gasstromes die Ozonausbeute steigt, wie aus folgender Versuchsreihe hervorgeht.

Tabelle 13.

Atm. Luft. $d = 3{,}8$ mm. $i_1 = 54{,}5 \cdot 10^{-6}$. 6 Spitzen.

Nr.	b	θ	v	V	A
29	754	19°	7,9	5220	600
30	757	18	1,9	6560	740
31	757	18	7,5	5340	630

Weiter bemerkt man, daß mit abnehmender Geschwindigkeit des Luftstromes das Spitzenpotential für dieselbe Stromstärke steigt. Als ich den Luftstrom ganz unterbrach, stieg das Potential auf 7140, als ich einen sehr starken Luftstrom anwandte, fiel es auf 4200, wobei immer die Stromstärke konstant erhalten wurde. Betrachtet man das Spitzenlicht im Mikroskop, so bemerkt man, daß mit Verlangsamung des Gasstromes der positive, fächerförmige Büschel (§ 18) sehr in die Breite geht, womit nach § 18—19 die Zunahme der Ausbeute wahrscheinlich zusammenhängt.

Die Geschwindigkeit des Gasstromes, welche beim Sauerstoff die Ergebnisse nur dann beeinflußt, wenn sie zu klein ist, um die desozonisierende Wirkung auszuschließen (§ 2), hat also im Fall der Luft einen Einfluß auf die elektrischen Vorgänge, was mit früheren Erfahrungen im Einklang[1]) und der Bildung von Stickoxyden zuzuschreiben ist.

Als ich andererseits die Geschwindigkeit des Luftstromes so weit steigerte, daß 100 ccm Luft in 9″ den Apparat passierten ($v = 11{,}1$), so trat bereits nach 4′ beim Titrieren die Nachbläuung ein; bei dieser Geschwindigkeit genügt also die 24 cm lange Wassersäule nicht mehr, um das N_2O_4 zurückzuhalten. Wegen dieser Komplikationen ist es nicht möglich, den Versuchen über die Ozonisierung der Luft eine so scharfe Deutung zu geben wie den Versuchen über die Ozonisierung des Sauerstoffs, bei welchen, wenn das Ergebnis unabhängig von der Geschwindigkeit des Gasstromes gefunden wird, man sicher ist, die ozonisierende Wirkung unabhängig von der desozonisierenden gemessen zu haben. Gleichwohl ließen sich schon mit den geschilderten Mitteln einige Fragen beantworten.

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. 2. p. 306. § 12 u. § 16. 1900.

§ 33. Zunächst ergibt sich auch für die atmosphärische Luft die Ausbeute unabhängig von dem Spitzenpotential, wenn dieses unter Einhaltung derselben Stromstärke durch Änderung der Entfernung D zwischen Spitze und Platte geändert wird. Dies zeigt folgende Versuchsreihe, bei welcher mit Rücksicht auf § 32 die Geschwindigkeit des Gasstromes konstant gehalten wurde.

Tabelle 14.

Atm. Luft. $b = 759$. $\theta = 20°$. $v = 7{,}8$. $i_1 = 21{,}9 \cdot 10^{-6}$. 6 Spitzen.

Nr.	D	V	A
42	12,8	8240	670
43	12,8	8300	660
44	3,4	3930	660
47	13,5	7950	660

§ 34. Bei derselben Geschwindigkeit des Luftstromes ($v = 7{,}8$) wie Tabelle 14 erhielt ich für die Stromstärke $i_1 = 54{,}5 \cdot 10^{-6}$ in vier Versuchen die Ausbeuten 560, 530, 550, 600, im Mittel 560 gegen 660 für die Stromstärke $i_1 = 21{,}9 \cdot 10^{-6}$ (Tab. 14). Die Ausbeute sinkt also bei negativem Spitzenpotential mit wachsender Stromstärke, ebenso wie im Sauerstoff. Tritt aber bei weiter gesteigerter Stromstärke ein positiver Büschel im Spitzenlicht auf (§ 22), so geht die Ausbeute wieder in die Höhe und zwar in stärkerem Maße als im Sauerstoff; auch ist der Büschel in der Luft heller und breiter als im Sauerstoff. Als Beleg diene die folgende Versuchsreihe, in welcher wieder mit Rücksicht auf § 32 die Geschwindigkeit des Luftstromes konstant gehalten wurde.

Tabelle 15.

Atmosph. Luft. $D = 7{,}5$ mm. $b = 759$. $\theta = 17°$. $v = 5{,}0$.

Nr.	V	$i_1 \cdot 10^6$	A	Spitzenzahl
8	7830	55,2	460	6
9	12200	163	1130	2
10	12940	219	1500	2

IV. Positives Spitzenpotential.

§ 35. Die Verhältnisse sind hier ähnlich wie beim Sauerstoff. Solange kein positiver Büschel auftritt und das positive Glimmlicht die Spitze als dünne Lichthaut bedeckt, ist die

Ausbeute klein, viel kleiner als bei negativer Spitze. Als Beleg hierfür diene folgende Reihe.

Tabelle 16.

Atmosph. Luft. Positives Spitzenpotential. Drahtdicke 0,25 mm.

Nr.	D	b	θ	v	V	$i_1 . 10^6$	A	Spitzenzahl
48	13,5	758	20	7,8	7950	14,6	176	6
49	13,5	758	19	5,8	8060	14,5	178	6
12	7,5	757	18	5,5	8060	32,7	184	4

Tritt aber bei Steigerung der Stromstärke ein positiver Büschel auf, so wächst die Ausbeute erheblich und erreicht, was praktisch wichtig, viel höhere Werte als bei negativem Spitzenpotential. Bei den folgenden Versuchen kam das Spitzenpotential dem Funkenpotential nahe.

Tabelle 17.

Atmosph. Luft. Positives Spitzenpotential. $i_1 = 36{,}4 . 10^{-6}$. 6 Spitzen. Drahtdicke 0,25 mm.

$D = 3{,}5$ mm. $b = 758$ mm. $\theta = 19°$. $v = 7{,}7$. $V = 5340$.

Nr.	A	B
32	2260	18,7
34	2320	19,2

Wird mit zunehmender Entfernung zwischen Spitze und Platte der Büschel länger und breiter, so wächst die Ausbeute A, wie Tab. 18 zeigt.

Tabelle 18.

Atmosph. Luft. Posit. Spitzenpotential. $b = 758$. Drahtdicke 0,25 mm.

Nr.	D	θ	v	V	$i_1 . 10^6$	Spitzenzahl	A	B
34	3,5	18°	7,7	5340	36,4	6	2320	19,2
15	9,8	19	7,5	10800	100,7	4	3030	12,4

Außer diesen Versuchen über die Ozonisierung der atmosphärischen Luft durch den positiven Büschel habe ich noch viele andere angestellt, welche zum Teil noch größere Werte der Ausbeute A und B geliefert haben, Versuche, welche ich hier nicht mitteile, weil die höheren Werte sich bis jetzt nicht sicher reproduzieren lassen. Dagegen sind Werte wie im Versuch Nr. 34 unschwer erhältlich, am besten wohl mit nicht zu scharfen, etwas schneidenartigen Spitzen an 1 mm starken

Platindrähten. Der positive Büschel ist in der atmosphärischen Luft noch kapriziöser als im Sauerstoff.

§ 36. Vergleichen wir nun erstens die Ausbeute A, welche man erhält, je nachdem nur eine Lichthaut die positive Spitze bedeckt (Tab. 16) oder, wie im Versuch Nr. 34, Tab. 17, ein gut entwickelter positiver Büschel auftritt, so ergibt sich diese 13mal so groß als jene.

Stellen wir ferner die Versuche zusammen, welche die größte technische Ausbeute B (g-Ozon pro Pferdestunde) im Sauerstoff und in der atmosphärischen Luft geliefert haben.

Tabelle 19.

	Nr.	Tabelle	D	V	$i_1 . 10^6$	B
	Negatives Spitzenpotential. Drahtdicke 0,25 mm.					
Sauerstoff	214	2	14 mm	7230	8,83	34,8
Atm. Luft	44	14	3,4	3930	21,9	7,4
	Positives Spitzenpotential. Drahtdicke 1 mm.					
Sauerstoff	68	11	4	5970	43,9	37,9
Atm. Luft	34	18	3,5	5340	36,4	19,2

Bei negativem Spitzenpotential ist die größte hier erhaltene technische Ausbeute für atmosphärische Luft wenig mehr als $^1/_5$mal so groß als für Sauerstoff; dabei ist offenbar für Sauerstoff durch Verkleinerung der Entfernung D ein viel höherer Wert als im Versuch Nr. 214 zu erlangen. Dagegen ist, was sehr bemerkenswert, für positives Spitzenpotential die größte hier erhaltene technische Ausbeute für atmosphärische Luft mehr als $^1/_2$mal so groß als für Sauerstoff.

Hieraus geht nun hervor:

1. daß, wenn man Ozon aus atmosphärischer Luft durch Gleichstrom herstellen will, positives, dem Funkenpotential nahe liegendes Spitzenpotential zu wählen ist;

2. daß es technisch kaum vorteilhaft sein kann, die atmosphärische Luft durch den teuren Sauerstoff zu ersetzen. Es gibt sogar Spitzen, deren positiver Büschel eine höhere Ausbeute in der atmosphärischen Luft als in Sauerstoff liefert, was möglicherweise damit zusammenhängt, daß der positive Büschel in der atmosphärischen Luft viel heller als in Sauerstoff ist;

3. daß zur Ozonisierung der atmosphärischen Luft durch Entladung aus metallischen Spitzen Gleichstrom vorteilhafter ist als Wechselstrom. Auch für die Ozonisierung des Sauerstoffs muß das letztere gelten, da nach § 29 bei negativem Spitzenpotential kleine, bei positivem große Stromstärke vorteilhaft ist, so daß die beiden Bedingungen in jedem Fall nur durch Gleichstrom herzustellen sind.

§ 37. Da das unter 3. genannte Ergebnis von technischem Interesse ist, so habe ich es durch direkte Versuche geprüft.

Zur Erzeugung des Wechselstromes diente eine von Hefner Alteneckschе Wechselstrommaschine mit eisenlosen Spulen, welche sinusförmigen Strom lieferte. Derselbe wurde durch die Primärspule eines Klingelfussschen Funkeninduktors geleitet, wodurch an den Enden der offenen Sekundärspule eine effektive Potentialdifferenz von 5—7000 Volt entstand. Auch nach dieser Transformation erwiesen sich die Potentialschwankungen mit dem Gehrckeschen Glimmlichtoszillographen[1]) untersucht, als nahezu sinusförmig. Der transformierte Wechselstrom durchlief einen größeren Jodkadmiumwiderstand W_1, die Luftstrecke zwischen Spitze und Platte, und ging dann durch einen kleinen Jodkadmiumwiderstand W_2 zur Erde. Die effektive Potentialdifferenz zwischen Spitze und Platte wurde durch ein Braunsches Elektrometer gemessen, dessen Nadel mit der Spitze, dessen Gehäuse mit der Platte verbunden war. Zur Bestimmung der effektiven Stromstärke wurde der Ausschlag der Nadel eines idiostatisch geschalteten Dolezalekschen Quadrantelektrometers beobachtet, dessen Quadranten bez. an den Enden des Widerstandes W_2 lagen, und dessen Nadel an einem dünnen Platindraht aufgehängt war. Nach Beendigung des Versuches schickte man einen konstanten Strom, dessen Intensität durch ein Galvanometer gemessen wurde, durch den Widerstand W_2. Der Strom wurde von einem an die städtische Zentrale angelegten Ruhestratschen Potentialteiler abgenommen und so reguliert, daß das an den Enden von W_2 liegende Elektrometer den gleichen Ausschlag wie vorhin beim Wechselstrom zeigte. Dann ist die effektive Stärke des Wechselstromes gleich der vom Galvano-

1) E. Gehrcke, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Gesellsch. 1904. p. 176.

meter angegebenen Stärke des Gleichstromes. Sofern der Wechselstrom sinusförmig verlief, ist B nach (4), § 29 zu berechnen. Es wurden abwechselnd Versuche über die Ozonausbeute mit Wechselstrom und mit Gleichstrom gemacht; im letzteren Fall bei positivem Spitzenpotential unter Einhaltung der günstigsten Bedingungen (§ 29). Hierunter folgen die Ergebnisse.

Tabelle 20.

98½ proz. Sauerstoff.

$b = 760$. $\theta = 19°$. $d = 0{,}5$ mm. $D = 6{,}8$ mm. $v = 9$.

Nr.	Strom	V	$i_1 . 10^6$	A	B
74	Wechselstrom	6780	53	1550	10,1
75	Gleichstrom	8860	70,8	3670	18,3
	$b = 762$. $\theta = 20$. $d = 1$ mm. $D = 4{,}4$ mm. $v = 10{,}5$.				
80	Wechselstrom	5340	37,0	770	6,3
81	Gleichstrom	7830	47,9	5680	32,0

Tabelle 21.

Atmosphärische Luft.

$d = 0{,}5$ mm. $D = 5$ mm.

Nr.	Strom	b	θ	v	V	$i_1 . 10^6$	A	B
70	Wechselstrom	758	19	7,1	5220	42,0	1140	9,6
71	Gleichstrom	758	20	7,6	6720	52,6	3140	20,7
72	Wechselstrom	760	18	8,0	5590	62,1	853	6,7
73	Gleichstrom	760	18	7,9	7120	54,2	2660	16,5

Diese Versuche zeigen die Überlegenheit des Gleichstromes über den Wechselstrom bei der von mir benutzten Entladungsform in bezug auf die Ausbeute an Ozon. In technischen Betrieben zur Ozonisierung der atmosphärischen Luft durch die Spitzenentladung wird meines Wissens gewöhnlich Wechselstrom benutzt. Aus der vorstehenden Untersuchung geht hervor, wie sehr die Ozonausbeute von der Entladungsform beeinflußt wird (§§ 17, 29, 35). Solange daher über die Anordnung bei technischen Betrieben nichts Näheres bekannt ist, kann ein Vergleich zwischen diesen und den von mir benutzten Anordnungen nicht gezogen werden.

(Eingegangen 5. Mai 1905.)

2. *Absorption elektrischer Schwingungen von 70 cm Wellenlänge;* *von Otto von Baeyer.*

(Auszug aus der Leipziger Dissertation.)

Seit der Entdeckung der anomalen Absorption elektrischer Schwingungen durch Drude[1]) haben die Methoden zur Messung solcher Absorptionen erhöhtes Interesse gewonnen. Außer der von Drude selbst angewandten Methode kommen hier im wesentlichen zwei Methoden in Betracht, die mittels Drahtwellen direkt den Absorptionskoeffizienten zu ermitteln gestatten:

1. Beobachtung der durch eine Schicht variabler Dicke durchgelassenen Intensität. Solche Beobachtungen wurden von G. U. Yule[2]) zuerst versucht, von ihm und anderen rechnerisch behandelt, von Wildermuth[3]) zur Messung der anomalen Absorption und zuletzt von Berg[4]) für Salzlösungen angewendet.

2. In einer Schicht von solcher Dicke, daß die einfallenden Wellen am Ende der Schicht vollkommen absorbiert sind, wird die Intensitätsabnahme längs der Drähte gemessen.

Diese Methode wurde von E. Cohn vorgeschlagen und von P. Zeeman[5]), später von Eichenwald[6]) ausgeführt, aber noch nicht auf anomal absorbierende Substanzen ausgedehnt.

In vorliegender Arbeit wurden nun beide Methoden auf ihre Brauchbarkeit geprüft. Nach Abschluß der Versuche erschien die schon erwähnte Abhandlung von O. Berg, in der Messungen nach der ersten Methode mitgeteilt werden. Da seine Meßanordnung dieselbe ist, wie die von mir seit Sommer 1902 angewandte Differentialschaltung, und auch die Resultate

1) P. Drude, Wied. Ann. **60.** p. 48. 1897.
2) G. U. Yule, Wied. Ann. **50.** p. 742. 1893.
3) K. Wildermuth, Ann. d. Phys. **8.** p. 212. 1902.
4) O. Berg, Ann. d. Phys. **15.** p. 307. 1904.
5) P. Zeeman, Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Sept. 1896.
6) A. Eichenwald, Wied. Ann. **62.** p. 571. 1897.

im wesentlichen mit den von mir nach dieser Methode gewonnenen übereinstimmen, kann ich mich im folgenden ersten Teil darauf beschränken, lediglich die Punkte hervorzuheben, in denen Abweichungen zwischen den beiden Arbeiten zu bemerken sind.

Als Meßbrücke benutzte ich einen Kompensationsapparat mit Kurbelschaltung von Otto Wolff. Der Gesamtwiderstand der Brücke wurde auf mindestens 5000 Ohm gebracht, so daß die Kompensatorstellung direkt das Verhältnis der elektromotorischen Kräfte ergab. Als Galvanometer diente ein Spulengalvanometer von Hartmann & Braun, dessen Empfindlichkeit $0{,}7 \cdot 10^{-9}$ Amp. pro Skalenteil bei 5 m Skalenabstand und 20 Ohm Spulenwiderstand betrug. Zur Herstellung reiner, möglichst intensiver Wellen wurde folgende Anordnung getroffen:

Der Oszillator war dem Blondlotschen nachgebildet (Fig. 1). Zwei Drahtstücke aus 2 mm Messingdraht bildeten einen horizontal angeordneten Kreis von 7 cm-Durchmesser. An dem einen Ende waren die beiden Drähte senkrecht nach unten umgebogen und führten in ein mit Petroleum gefülltes Gefäß. Die Enden der Drähte waren mit kleinen Kugeln aus Messing versehen. Die Regulierung der durch die Kugeln gebildeten Funkenstrecke erfolgte durch zwei Hartgummischrauben, die gegen die etwas federnden vertikalen Drahtstücke des Oszillators wirkten. Die beiden anderen Enden der Drähte waren durch eine Glasplatte voneinander getrennt und bildeten so den Kondensator. Um Durchschlagen zu vermeiden, war letzterer in einem kleinen mit Paraffinöl gefüllten Gefäß angebracht. — Diese Form hat gegenüber dem früher von Drude verwendeten Oszillator den Vorteil, daß 1. die Schwingungen in Luft entstehen, wodurch die Verluste durch Reflexion an der Petroleumoberfläche vermieden sind. 2. Wird durch Verstellen der Funkenstrecke und durch das Verschmutzen des Petroleums die Kapazität des Kondensators nicht beeinflußt, wie dies bei dem Drudeschen Apparat möglich ist. Man erhält so eine große Konstanz der erzeugten Wellenlänge.

Um nun reine Wellen abzunehmen, benutzte ich einen dem von Waitz angegebenen Spaltblech entsprechenden Zwischenresonator, der durch einen Drahtkreis von etwa 10 cm

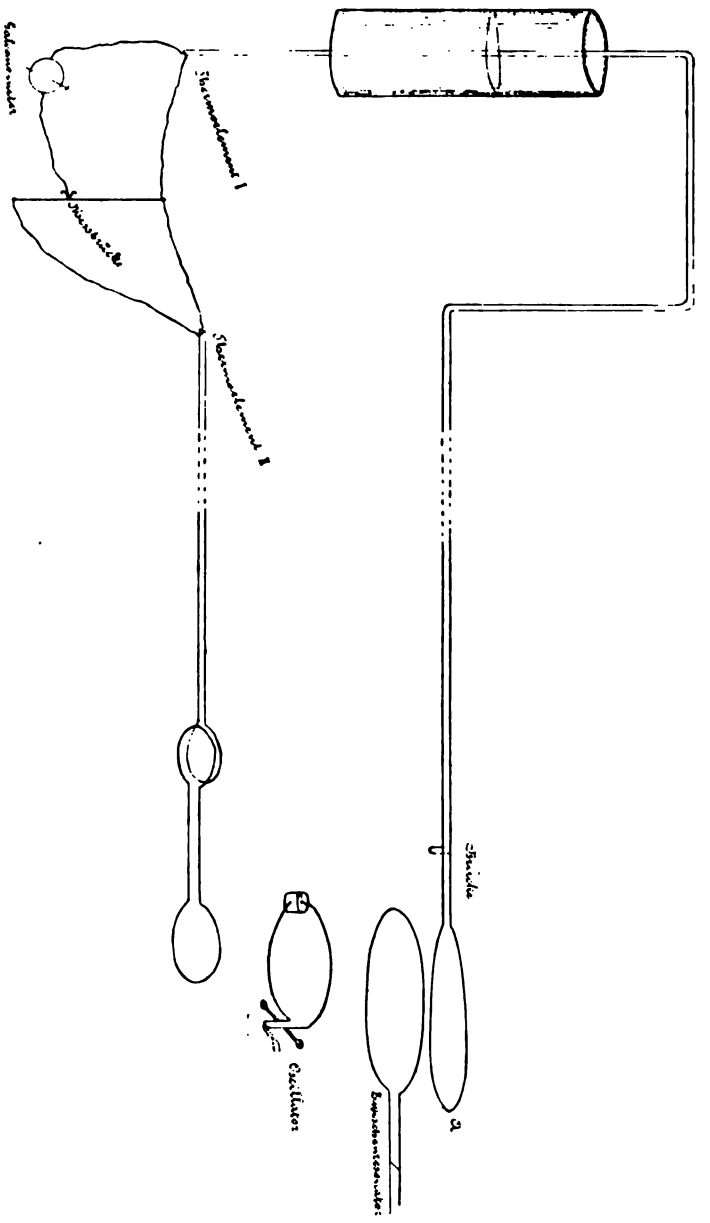


Fig. 1.

Durchmesser aus 1 mm-Kupferdraht gebildet wurde und mit der Leuchtröhre auf Resonanz abgestimmt wurde.

Dieser Zwischenresonator war etwa 5 cm oberhalb des Oszillators parallel zu diesem angebracht. Etwa 3—4 cm oberhalb dieses Zwischenresonators befand sich ein Drahtkreis von ebenfalls 10 cm Durchmesser, der durch eine Brücke auf Resonanz abgestimmt war; hinter der Brücke schloß sich die Lechersche Drahtleitung und daran das Thermoelement an. In diese Leitung konnte ein Glastrog von 50 cm Höhe eingeschaltet werden, der mit der zu untersuchenden Flüssigkeit stufenweise gefüllt wurde. Gespeist wurde der Oszillator durch einen Teslatransformator mit Luftisolation, in den Dimensionen dem von Drude angegebenen ähnlich. Als Induktorium diente ein 8 cm-Funkeninduktor von Kaiser & Schmidt, der mit einem A.E.G.-Quecksilberturbinenunterbrecher betrieben wurde. Die Betriebsspannung war 10 Volt. Die Unterbrechungszahl war durchweg sehr hoch, etwa 300—600 in der Sekunde, wodurch man sehr große Intensität erhält. So ergab das Thermoelement am Ende einer ca. 40 m langen Leitung etwa 1—2000 Skt.

Um die oben erwähnte Differentialschaltung zu ermöglichen, war unterhalb des Oszillators in etwa 8 cm Entfernung ein weiterer Resonanzkreis von etwa 5 cm Durchmesser angebracht, der entweder direkt oder durch nochmalige Transformation mit einer einige Meter langen Leitung und dem Thermoelement in Verbindung stand. Es ist hierbei nötig, die Koppelung so locker zu machen, sonst könnten Änderungen in der anderen Leitung Einfluß auf dieses Thermoelement zeigen.

Bei den ersten Versuchen ergab es sich nun, daß dieser Meßanordnung noch ein Fehler anhaftet. Es gehen nämlich Wellen von dem einen Thermoelement zur Meßbrücke, gelangen von da in das andere Thermoelement und bewirken so einen Ausschlag im Galvanometer. Es gelang diesen Fehler dadurch zu beseitigen, daß in die Leitungen von den Thermoelementen zur Brücke Kondensatoren eingeschaltet wurden. Dieselben bestanden aus drei Belegungen, zwei davon lagen an den beiden Leitungsdrähten, die dritte war zur Erde abgeleitet. Die Kondensatoren wurden hergestellt aus zehn Stanniolstreifen 15×20 cm mit Isolation aus paraffiniertem Papier.

In der Arbeit von Berg werden zwei weitere Fehlerquellen eingehend besprochen.

1. Veränderung der Verteilung der Intensität der Wellen auf die beiden Leitungskreise durch Längenänderung der Funkenstrecke und dadurch bedingte Änderung der Wellenlänge.

2. Verschiebung der Energieverteilung auf den beiden Leitungen durch Änderung der Resonanzverhältnisse auf der Meßleitung (da bei verschiedener Flüssigkeitshöhe die Schicht ein periodisch sich änderndes Reflexionsvermögen besitzt). Berg umgeht diese beiden Schwierigkeiten dadurch, daß er die Brücken auf den beiden Lecherschen Leitungen ganz fortläßt, die zum Vergleichsthermoelement führende Leitung ziemlich lang macht und den Trog möglichst weit entfernt vom Oszillator einschaltet, wodurch das Auftreten von Resonanz möglichst vermindert wird.

Bei meinen Versuchen habe ich durch die Konstruktion des Oszillators (wie oben erwähnt) möglichst große Konstanz der Wellenlänge zu erreichen gesucht. Schon die größere Länge des in Luft liegenden Oszillators wird bewirken, daß Änderungen der Funkenlänge weniger Einfluß auf die Wellenlänge haben.

Auf die Symmetrie der Anordnung habe ich weniger Wert gelegt, da ja durch Einschalten des Zwischenresonators bez. Spaltbleches sowieso eine große Unsymmetrie auftreten muß. Durch Ausprobieren einer geeigneten Abstimmung ließ sich immer erreichen, daß die Nulllage vollkommene Ruhe (innerhalb Bruchteilen eines Skalenteiles) zeigte, was schon darauf hindeutet, daß kleine Änderungen der Funkenlänge nicht ins Gewicht fielen; denn die Funkenlänge ist auch bei konstanter Stellung der Erregerkugeln fortwährenden Schwankungen unterworfen, die sich bei schlechter Abstimmung durch Unruhe im Galvanometer bemerkbar machen.

Größere Änderungen der Funkenstrecke (durch Verstellen) jedoch mußten bei meinen Versuchen vermieden werden, schon aus dem Grunde, weil bei Überschreitung der wirksamsten Funkenlänge die Intensität sehr schnell abnahm.

Die scheinbar auftretenden starken Änderungen der Nulllage waren immer auf Temperaturänderungen in der untersuchten Substanz zurückzuführen.

Den zweiten Fehler habe ich ebenso wie Berg dadurch vermieden, daß der Trog (in den meisten Fällen) ziemlich weit vom Oszillator entfernt war.

Außerdem aber war bei mir, wie schon erwähnt, die Rückwirkung des Meßkreises auf den anderen durch die Wahl einer weiteren Koppelung, wie sie Berg anwendet, vermindert. Mir scheint besonders das Auftreten der störenden Erhebungen in dem ersten und zweiten Minimum der von Berg gegebenen Kurve darauf hinzudeuten, daß die Koppelung zu eng gewählt war.

Bei meinen Versuchen wurde die Abwesenheit einer Rückwirkung vom Meßkreis dadurch festgestellt, daß eine auf die Meßleitung in der Nähe des Troges aufgelegte Brücke den Ausschlag des Vergleichsthermoelementes nicht beeinflussen durfte.

Ein Umgeben der Leitungen mit Metallhüllen erwies sich nicht als notwendig, da bei der ersten Methode die gesamte Meßanordnung sich in großer Entfernung vom Oszillator befand, so daß ein Übergang von Luftwellen vom Oszillator auf die Leitungen nicht festzustellen war.

Erste Methode.

Die rechnerische Behandlung der ersten Methode ist von Berg gegeben. Es sei hier nur erwähnt, daß man zu einer etwas allgemeineren Formel gelangt, wenn man die von Barton[1]) gegebenen Formeln auf absorbierende Substanzen ausdehnt. Man erhält so (unter Vernachlässigung der kleinen Phasendifferenzen) eine Formel, die für jede Schichtdicke gilt. Sie unterscheidet sich von der von Berg gegebenen nur durch ein mit γ (Dämpfungskoeffizient) multipliziertes Glied, das für die Schichtdicken $^1/_4\lambda$, $^3/_4\lambda$ etc. fortfällt:

$$J = A\,\frac{e^{-4\pi kp}}{1-r^4e^{-8\pi kp}}\,\frac{1-r^4e^{-8\pi p(\gamma+k)}+\gamma\,2r^2e^{-4\pi p(\gamma+k)}\sin 4\pi p}{1-2r^2e^{-4\pi p(\gamma+k)}\cos 4\pi p+r^4e^{-8\pi p(\gamma+k)}},$$

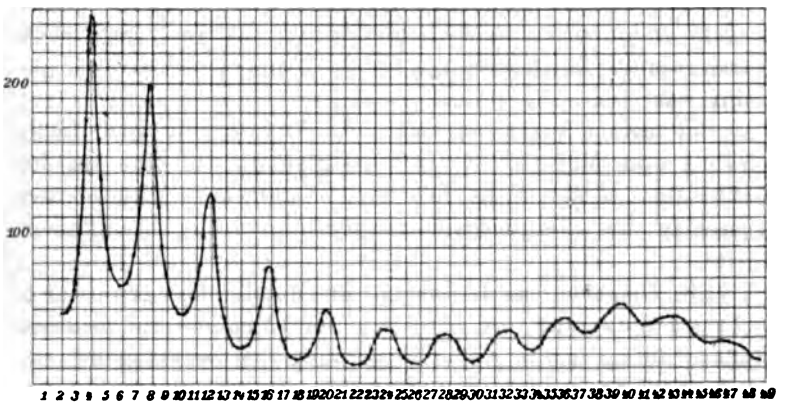
wo $p = d/\lambda$.

Um die Anwendbarkeit der obigen Formel zu prüfen, mußte zunächst der einfachste Fall, d. h. nicht absorbierende

1) E. H. Barton, Wied. Ann. 53. p. 513. 1894.

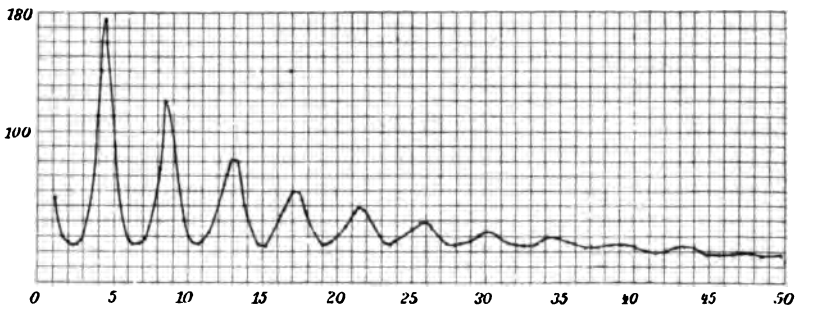
Substanzen untersucht werden. Dazu verwandte ich destilliertes Wasser.

In die Lechersche Leitung wurde ein Glastrog von 50 cm Höhe und 10 cm Durchmesser mit aufgekittetem Glasboden eingeschaltet. Die Höhe des Flüssigkeitsmeniskus wurde mit Kathetometer gemessen.



Kurve I (destilliertes Wasser).

Zunächst war die Länge der Leitung vor dem Trog 4 m, hinter dem Trog 12 m. Die so erhaltene Kurve I zeigt deutlich,



Kurve II (destilliertes Wasser).

daß außerhalb des Troges störende Interferenzen auftreten. Die Kurve zeigte nämlich außer den nach der Theorie zu erwartenden Interferenzerscheinungen noch deutliche Maxima und Minima, vollkommen übereinstimmend mit den von Berg erhaltenen Kurven. Berg führt das Auf- und Absteigen seiner

Kurve auf längere Oberschwingungen zurück, die *innerhalb* des Troges zu Interferenzen Veranlassung geben sollen. Nach meinen Versuchen konnte jedoch diese Störung durch Verlängern der Leitung beseitigt werden (Kurve II vor dem Trog 6 m, hinter dem Trog etwa 24 m). Ich schließe daraus, daß jedenfalls für dies Auf- und Absteigen der Kurve die Annahme solcher längerer Schwingungen gar nicht nötig ist, sondern daß dazu schon die Interferenzen der Wellen vor und hinter dem Trog allein genügen. Jedenfalls sind die von Berg angewandten Leitungslängen (je 7 m vor und hinter dem Trog) lange nicht hinreichend, um solche Störungen zu vermeiden. Man muß nur bedenken, daß bei diesen Interferenzen auf der Luftleitung nicht nur der ursprüngliche Wellenzug in Betracht kommt, sondern auch der durch die mehrfachen Reflexionen im Trog durch Aneinanderreihen verlängerte Wellenzug zu berücksichtigen ist. Es haben ja schon die Versuche von Barton gezeigt, daß in dem einfachsten Fall, nämlich bei dem Verschieben einer Brücke in der Mitte einer sehr langen Lecherschen Leitung, Interferenzen sich niemals ganz vermeiden lassen. Die nach Verlängern der Leitung erhaltene Kurve entsprach aber immer noch nicht der durch die Theorie gewonnenen. Sie zeigt nämlich in ihrem Verlauf einen schwachen Abfall, der den Eindruck einer schwachen Absorption machen könnte. Da aber nach den Versuchen von Drude und anderen es sehr unwahrscheinlich ist, daß Wasser anomal absorbiert, so wurden zahlreiche Versuche gemacht, um durch Änderung der Anordnung einen Fingerzeig zur Erklärung der Erscheinung zu erhalten. Es mag gleich hier bemerkt werden, daß es mir ebenso wie Berg, im Gegensatz zu den Angaben Wildermuths, nicht gelang, einen der Formel entsprechenden Verlauf der Kurve zu bekommen. Trotzdem mag es nicht uninteressant sein, wenigstens die gemachten Versuche aufzuzählen.

Das Nächstliegende war, den auftretenden Fehler immer noch den Interferenzen der vor und hinter dem Trog hin- und herlaufenden Wellen zuzuschreiben. Zur Untersuchung dieser Frage wurde die Leitung allmählich bis auf 44 m verlängert. Dabei war in den ersten Versuchen die Lechersche Leitung auf einem Holzrahmen mit Hartgummistützen befestigt und zwar in Windungen, die vertikal 2 m lang waren

und voneinander etwa 20 cm entfernt lagen. Da bei dieser Anordnung eine Reihe ziemlich scharfer Ecken nötig war, wurden später Versuche angestellt, wobei die Leitung aus drei vertikalen, 15 m langen Stücken bestand, die voneinander 50 cm entfernt waren. Es wurde dies ermöglicht durch die Benutzung eines Schachtes im alten physikalischen Institut, in dem früher ein Aufzug untergebracht war. — Die Stellung des Troges in der Leitung wurde entsprechend Überlegungen von Barton verändert, wonach es am vorteilhaftesten für die Vermeidung von störenden Interferenzen ist, wenn die Differenz der Längen vor und hinter dem Trog größer als die halbe Länge des Wellenzuges ist.

Endlich wurde die Stellung des Troges auch in der Beziehung geändert, daß der Trogboden dem Oszillator entweder zugekehrt oder abgewendet war.

Weitere Versuche zur Vermeidung der Interferenzen wurden so angestellt, daß Eisen- oder Nickeldrähte vor und hinter dem Trog bis zu Längen von 6 m eingestellt wurden. Größere Längen konnten wegen der damit verbundenen Schwächung der Wellen nicht versucht werden.

Derselbe Zweck, nämlich die Schwächung der an der Luftleitung hin und her eilenden Wellen, kann auch durch Verminderung des Reflexionsvermögens des Anfanges und des Endes der Leitung verfolgt werden.

Dazu wurde die Brücke am Anfang der Leitung ganz fortgelassen. (Bei Anwendung des Zwischenresonators leidet die Reinheit der Wellen dadurch nicht, wie die Aufnahme von Resonanzkurven ergeben hat.) In den Anfang der Leitung (Fig. 1 bei *a*) wurden dann größere Widerstände eingeschaltet, so z. B. dünner Eisendraht, Graphitstäbchen, verdünnte Salzlösungen. In einem Fall verliefen die Drähte in einem mit Amylalkohol gefüllten Trog (das Reflexionsvermögen dieses Alkohols ist wegen der kleinen Dielektrizitätskonstante und der starken Absorption sehr gering).

Ich habe auch versucht, den Einfluß des vor dem Trog verlaufenden Wellenzuges dadurch unschädlich zu machen, daß ich die Reflexion am Flüssigkeitsanfang möglichst groß machte. Zu dem Zweck wurde die Leitung am Boden des Troges abgeschnitten und durch eine metallische Brücke ge-

schlossen. Die Leitung vom Oszillator wurde durch den Trogboden so in die Flüssigkeit geführt, daß sie im Abstand von etwa 4—5 mm parallel zur anderen Leitung verlief. Im Abstand von etwa 2 mm von dem Flüssigkeitsanfang endigte sie in einer Brücke. Es wurden demnach die Wellen induktiv in der Flüssigkeit auf die andere Leitung übertragen.

Um das Reflexionsvermögen des Thermoelementes möglichst herabzudrücken, wurde an die Leitung hinter dem Trog eine möglichst lange Eisenleitung angeschlossen, so daß keine Wellen vom Ende zurückkehrten. An das Thermoelement wurde ein Resonanzkreis angeschlossen, der auf die Wellen des Oszillators abgestimmt wurde. Dieser Resonanzkreis wurde in der Nähe der Leitung hinter dem Trog angebracht.

Während alle diese Versuche dahin zielen, das Auftreten von Interferenzen unmöglich zu machen, könnte man auch denken, daß das Zurückkehren der Wellen an und für sich einen Abfall der Kurve hervorrufen könnte. Nach Rechnungen, die Barton angestellt hat, hat jedoch dieser Umstand einen wesentlichen Einfluß nur auf die absoluten Werte der Kurve, während der Charakter der Kurve dadurch nur wenig beeinflußt wird.

Eichenwald gibt an, daß bei seinen ersten Versuchen die Trogwand störende Interferenzen hervorgebracht habe. Deshalb wurde durch verschiedene Versuche gezeigt, daß ein solcher Einfluß hier nicht bestand. So war der Boden zunächst durch eine 3 mm starke Glasplatte gebildet, dann durch eine etwa 5 mm starke Hartgummischeibe. Dieselbe wurde später noch an der Stelle, wo die Drähte hindurchtreten, durch eine konische Bohrung möglichst dünn gemacht. Endlich wurde an der Stelle des Durchtrittes der Drähte eine metallische Brücke angebracht, die einerseits an Luft, andererseits an Wasser grenzte, ohne daß eine Änderung des Kurvenverlaufes eintrat. Auch der oben erwähnte Versuch mit induktiver Übertragung in der Flüssigkeit spricht gegen den Einfluß des Trogbodens.

Die Drahtdicke wurde mehrfach geändert; die ersten Versuche wurden mit 1 mm-Kupferdraht angestellt, später wurde vielfach $^1/_4$ mm-Kupferdraht angewandt, der es gestattete, die Leitung sehr geradlinig zu spannen. Es wurde auch versucht,

in dem Trog dickeren Draht bis zu 2 mm zu verwenden, der durch konischen Übergang mit der übrigen Leitung verbunden war. Auch auf die Oberflächenbeschaffenheit der Drähte im Trog wurde Rücksicht genommen. So wurden sorgfältig gereinigte Drähte, dann auch vergoldete Kupferdrähte versucht. Der Abstand der Drähte im Trog wurde von 20 mm bis 5 mm geändert.

Um sicher zu sein, daß nicht die Dimensionen des Troges von Einfluß sind, wurde statt des Glaszylinders auch ein Blechtrog von 30 cm Durchmesser benutzt.

Man könnte auch annehmen, daß sich in der Leitung Teslaströme fortpflanzen, die solche Erscheinungen hervorrufen könnten. Mit Hinsicht darauf wurde vor den Trog eine $^1/_2\,\lambda$ dicke Schicht verdünnter Salzlösung vorgeschaltet. Dieselbe mußte jedenfalls Teslaströme in höherem Grade schwächen als die kurzen Wellen. Eine Änderung trat aber bei dieser Anordnung nicht auf. Auch sprechen die Versuche der zweiten Methode nicht dafür, daß ein solcher Einfluß in bemerkbarer Weise vorhanden wäre.

Eine Möglichkeit zur Klärung der Frage könnte auch darin bestehen, daß die erzeugten Wellen nicht rein genug wären. So erklärt Berg den Abfall der Kurve durch Resonanz der Leitung vor dem Trog auf die längeren Oberschwingungen. Meine Versuche haben ergeben, daß die Länge der Leitung vor dem Trog keinen wesentlichen Einfluß auf den Charakter der Kurve hat. Außerdem hätte in den Fällen, wo die Leitung vor dem Trog auf Resonanz mit der Wellenlänge 74 cm gestimmt war (z. B. bei der induktiven Übertragung im Trog), der Einfluß der längeren Schwingungen mindestens vermindert sein müssen. Gegen die Annahme längerer Oberschwingungen sprechen überhaupt alle zuletzt besprochenen Versuche der ersten Methode, bei denen das Thermoelement in einen auf die Wellenlänge abgestimmten Kreis eingeschaltet war. Denn hier hätte sich unbedingt der Einfluß längerer Schwingungen nur sehr viel geringer bemerkbar machen können. Außerdem habe ich noch Versuche gemacht, durch Änderung der Oszillatorformen einen Einfluß auf den Charakter der Kurve festzustellen. Hierbei hätten sich die eventuell auftretenden längeren Schwingungen jedenfalls ändern müssen. Endlich

erscheint es mir noch möglich, eine Erklärung für die beobachtete Erscheinung darin zu suchen, daß die der Theorie zugrunde liegenden Annahmen hier nicht erfüllt sind. Man kann nämlich den in der Flüssigkeit liegenden Teil der Lecherschen Leitung als ein schwingungsfähiges System auffassen. Wird nun ein solcher Schwingungskreis auf irgend eine Weise durch einen ankommenden Wellenzug zu Schwingungen erregt, so läßt sich die Schwingungsbewegung in zwei Teile zerlegen: 1. eine erzwungene Schwingung, deren Schwingungszahl und Dämpfung die der ankommenden Welle ist, 2. aber eine freie Schwingung, deren Schwingungszahl und Dämpfung lediglich durch die Eigenschaften des Systems bedingt wird.[1]) Diese letztere Eigenschwingung lagert sich über die unter 1. genannte Schwingung und könnte so die Abweichung von der oben gegebenen Formel bewirken. Gerade bei Wasser, dessen Reflexionsvermögen sehr groß ist, ist das Hervortreten der freien Schwingung besonders begünstigt. Vor allem aber müßte diese Betrachtung für den Fall gelten, daß man zwei metallische Brücken auf der Leitung gegeneinander verschiebt. Tatsächlich erhält man hierbei Kurven, die den in Wasser beobachteten ganz ähnlich sind.

Die einzige Möglichkeit, diese Erscheinung zu vermeiden, scheint mir in der Anwendung von Substanzen geringer Dielektrizitätskonstante zu liegen. Experimentell bedingen solche Versuche jedoch einige Schwierigkeit, da man infolge der großen Wellenlängen in solchen Substanzen mit außerordentlich großen Trögen und Substanzmengen arbeiten muß.

Ich habe die Versuche nicht weiter verfolgt, da sich diese Methode zum Zweck der Messung von Absorptionen nach den gemachten Erfahrungen weniger eignet als die von Cohn und Zeeman angegebene, von Eichenwald für wässerige Elektrolyten angewandte. Denn die erste Methode würde, selbst wenn man den oben beschriebenen Fehler vermeiden könnte, ziemlich geringe Intensitäten für Messung des rein exponentiellen Endes der Kurve ergeben. Solange aber der Fehler nicht beseitigt ist, tritt zu der zu messenden Absorption eine scheinbare hinzu, zu deren Elimination, wie Berg gezeigt hat, um-

1) V. Bjerknes, Wied. Ann. 55. p. 121. 1895.

ständliche Rechnungen nötig sind, wobei die Genauigkeit der erhaltenen Resultate schwer zu übersehen ist.

Die erhaltenen Kurven können höchstens dazu dienen, eine annähernde Bestimmung der Dämpfung auszuführen. Ich verwendete dazu lediglich die Maximalwerte der Kurven, da man jedenfalls annehmen kann, daß sich bei diesen Werten die störenden Einflüsse weniger bemerkbar machen als bei den Minimalwerten der Kurve. Es ergab sich $\gamma = 0{,}04$, wobei $e^{2\pi\gamma}$ das Verhältnis zweier aufeinander folgenden Amplituden darstellt.

Zweite Methode.

Die hier angewandte Versuchsanordnung entspricht im wesentlichen der von Eichenwald angegebenen. Nur wurde statt des Bolometers das Thermoelement als Meßinstrument benutzt. Als Oszillator diente der oben beschriebene Blondlotsche Erreger mit Zwischenresonator. Die Messungen wurden durchweg mit der schon erwähnten Differentialmethode ausgeführt. Das zweite zum Vergleich dienende Thermoelement war ebenso wie vorher mit einem Resonanzkreis verbunden, der unterhalb des Oszillators angebracht war. In die Leitungen von den Thermoelementen zum Kompensationsapparat waren wie früher Kondensatoren eingeschaltet, um ein Übergehen der Wellen von dem einen Thermoelement zum anderen zu vermeiden. Die Meßleitung vom Oszillator wurde ein Stück horizontal geführt, dann senkrecht nach unten in den Trog geleitet. Als Trog wurde zuerst ein Blechtrog verwendet, dann (aus Gründen, die später zu erörtern sind) ein Steinguttrog von 50 cm Höhe und 30 cm Durchmesser. Die Flüssigkeitsoberfläche befand sich zuerst wie bei Eichenwald in einem Abstand von $^1/_2$ Wellenlänge von der ersten Brücke; diese Entfernung wurde aber dann zur möglichsten Vermeidung der direkten Wirkung vom Oszillator auf das Thermoelement auf eine Wellenlänge vergrößert. Bei noch größerem Abstand des Troges wären die Ausschläge zu klein geworden.

An der Leitung in dem Trog konnten nun sogenannte Flaschen verschoben werden, d. h. Häkchen aus dünnem Draht, die durch Glasstäbchen in entsprechender Entfernung von den Leitungsdrähten gehalten wurden. Diese Flaschen nehmen

einen Teil der ankommenden Wellen auf und führen ihn dem Thermoelement zu. Mißt man mit dieser Anordnung die Intensität der Wellen in einer absorbierenden Flüssigkeit, so wird man mit zunehmendem Abstand der Flaschen von der Oberfläche der Flüssigkeit einen rein exponentiellen Abfall der Intensität erhalten, vorausgesetzt natürlich, daß die am Ende der Flüssigkeit reflektierte Welle sich nicht mehr bemerkbar macht. Man kann also infolge der gegebenen Dimensionen des Troges nicht unter eine gewisse Größe der Absorption herabgehen.

Bei den Versuchen sind nun zwei wesentliche Fehlerquellen zu berücksichtigen.

Erstens zeigt es sich, daß in vielen Fällen die Kurve schwach wellenförmig verläuft. Bei den Versuchen Eichenwalds ist diese Störung bei Anwendung von 4 m langen Wellen fast vollkommen vermieden, soweit man es aus dem einen angeführten Beispiel ersehen kann. Dagegen zeigt sich bei seinen Versuchen mit kürzerer Wellenlänge (1 m) eine solche Andeutung stehender Wellen. Der Grund dieser Erscheinung liegt offenbar darin, daß von dem Thermoelement Wellen reflektiert werden, die über die Flaschen auf die Leitung übergehen und dort teils an der Flüssigkeitsoberfläche, teils an der Brücke am Oszillator zurückreflektiert werden und so zu stehenden Wellen Veranlassung geben. Außerdem ist es möglich, daß die an der Leitung anliegenden Glashaken, deren Dielektrizitätskonstante wesentlich von der der zu messenden Flüssigkeit verschieden ist, schon ihrerseits Reflexionen bedingen.

Der zweite Fehler liegt darin, daß die erhaltene Kurve sich am Ende nicht dem Werte Null nähert. Es pflanzte sich nämlich ein Teil der Wellen vom Oszillator durch die Luft fort und wird durch die Leitungen und das Thermoelement aufgefangen und gibt so zu einem Ausschlag Veranlassung, auch wenn man die Flaschen sehr tief in die absorbierende Flüssigkeit taucht oder ganz von der Leitung entfernt. Eichenwald vermeidet dies, indem er die ganze Leitung in Metallröhren verlegt. Bei meinen Versuchen war dieser Einfluß nie ganz zu vermeiden. Es ist dies der großen Intensität der vom Oszillator erzeugten Wellen und auch der Anwendung des

Zwischenresonators zuzuschreiben. Durch letzteren Umstand wird nämlich die Strahlung des Oszillators in bestimmten Richtungen wesentlich vermehrt.

Eine dritte Fehlerquelle bei diesen Versuchen hat Wildermuth angegeben. Er hat nämlich ebenfalls diese Methode versucht, hat sie aber dann nicht weiter verfolgt, da er störende Interferenzen erhielt. Er glaubt nun, dieselben auf Reflexionen zurückführen zu müssen, die an der Stelle auftreten, wo die Zuleitungsdrähte zum Meßinstrument die Flüssigkeitsoberfläche durchsetzen.

Bei meiner Versuchsanordnung ließ sich eine solche Reflexion nicht nachweisen. Die von mir beobachteten Interferenzerscheinungen sind jedenfalls nur durch die unter 1. genannte Fehlerquelle zu erklären. Denn bei den verschiedensten Anordnungen, wie Veränderung der Länge der Leitung von den Flaschen zum Thermoelement, Umgebung der Leitung mit Messingrohr oder mit einem Mantel von Eisenpulver oder Salzlösung, war eine Verschiebung oder wesentliche Intensitätsänderung der Interferenzen nicht zu konstatieren. Auch entsprach die Entfernung der Interferenzmaxima und Minima der Wellenlänge der Wellen in der Flüssigkeit, während sie nach dieser Erklärung (wenigstens bei meiner Versuchsanordnung) zwischen der Wellenlänge in der Flüssigkeit und der in Luft liegen müßte. Endlich treten diese Interferenzerscheinungen auch auf, wenn das Thermoelement selbst, wie weiter unten näher beschrieben werden wird, in der Flüssigkeit liegt. Hierbei kann natürlich eine Störung, wie sie Wildermuth angibt, nicht auftreten.

Zur möglichsten Vermeidung der aufgezählten Fehlerquellen wurde nun folgendermaßen verfahren: Von vornherein wurde dahin gestrebt, die Leitung, die die Wellen dem Thermoelement zuführt, möglichst kurz zu machen. So wurde, wie schon erwähnt, zuerst versucht, das Thermoelement selbst in die Flüssigkeit zu tauchen. Das Thermoelement hatte folgende Form: In ein evakuiertes zylindrisches Gefäß von 7 cm Länge und 3 cm Weite war das eigentliche Thermoelement eingesetzt. Seitlich trug dies Gefäß zwei Ansätze, in welche die Zuführungsdrähte eingeschmolzen waren. Diese Drähte endeten in der Flüssigkeit in zwei kleinen Drahthaken aus $^1/_4$ mm-

Kupferdraht, die durch Glasstäbchen festgehalten wurden. Die Haken umschlossen in passender Entfernung die beiden zur Wellenleitung im Trog dienenden Drähte. Am oberen Ende des Gefäßes waren die Leitungen zum Galvanometer eingeschmolzen. Dieselben wurden in einer Glasröhre aus der Flüssigkeit herausgeführt und bestanden aus zwei verdrillten dünnen Kupferdrähten. Die Glasröhre ließ sich meßbar in einer Fassung verschieben. Diese Anordnung hatte den Vorteil, daß die Störung durch äußere Einflüsse außerordentlich gering war. Da aber die erhaltenen Ausschläge zu klein waren (etwa 50 Skt.), so bin ich dazu übergegangen, die Leitung von den Flaschen zum Thermoelement in eine lufterfüllte Glasröhre zu legen und annähernd auf Resonanz zu stimmen. Dadurch erhielt ich wesentlich größere Ausschläge. Es ist aber noch ein anderer Vorteil damit verknüpft. Während nämlich bei der ersten Form ein beträchtlicher Teil am Thermoelement reflektiert wird und dadurch Interferenzerscheinungen gibt, ist diese Störung bei der zweiten Form wesentlich verringert, da der auf Resonanz abgestimmte Kreis ein Minimum der Reflexion ergibt. Ein Nachteil dieser Form ist, daß die äußeren Einflüsse nicht so vollkommen zu beseitigen sind. Es wird der Resonanzkreis offenbar auch durch Luftwellen, die vom Oszillator oder benachbarten Metallteilen ausgehen, schwach angeregt.

Über die Art der Abnahme der Wellen von der Leitung habe ich verschiedene Versuche gemacht, um möglichst große Intensität bei möglichst geringer Koppelung zu erreichen. So habe ich bei der ersten Form versucht, das Stück der Leitung in der Flüssigkeit zwischen dem Thermoelement und den Flaschen auf Resonanz abzustimmen. Auch habe ich diesen Teil als geschlossenen Resonator ausgebildet. Die besten Resultate erhielt ich jedoch bei Anwendung der zweiten Form dadurch, daß auch die Drahthaken in Glas eingebettet wurden. Es wurden zwei dünne $^1/_4$ mm-Platindrähte mit Einschmelzglas umgeben und am Ende hakenförmig umgebogen. Am anderen Ende wurden $^1/_4$ mm-Kupferdrähte angelötet. Die beiden Platindrähte wurden in einem Abstand von etwa 3 mm in ein rechtwinklig umgebogenes Glasrohr (Fig. 2) von 10 mm Weite eingeschmolzen. Die Kupferdrähte wurden in der Glas-

röhre durch Hartgummischeiben gehalten und so möglichst parallel zum Thermoelement geführt, das durch Kittung mit dem oberen Ende der Glasröhre verbunden war. Das Thermoelement selbst bestand wieder aus einem zylindrisch evakuierten Gefäß, in dem das Element angebracht war. Seitlich war die Zuführung zum Galvanometer eingeschmolzen. Das rechtwinklig umgebogene Glasrohr war etwa 30 cm lang und bis zum Knie mit einer zweiten 20 mm weiten Röhre umgeben, so daß ein ringförmiger Hohlraum entstand, der mit einer gut leitenden Salzlösung gefüllt wurde. Dadurch war volle Sicherheit gegeben, daß die Oberfläche der Flüssigkeit im Trog keinen Einfluß auf den Verlauf der Wellen innerhalb der Glasröhre hat.

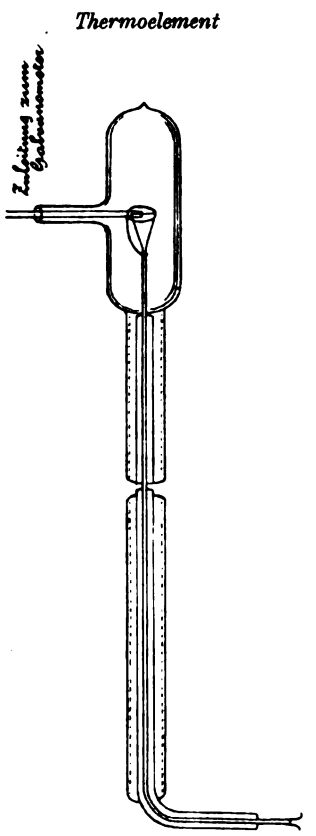


Fig. 2.

Zahlreiche Versuche wurden gemacht, um den zweiten Fehler (äußere Störungen) zu vermeiden. Metallische Schutzmäntel erwiesen sich als unbrauchbar, es lag dies daran, daß es unmöglich war, die gesamte Meßanordnung metallisch zu schützen. Teilweiser Schutz hat aber, wie auch Eichenwald gefunden hat, keinen Nutzen, ja unter Umständen kann dadurch die Störung vermehrt werden. Es liegt dies wohl an der Anwendung von Teslaströmen, die auf jeden Leiter in der Umgebung übertragen werden. Dies war auch der Grund, daß der Blechtrog durch einen irdenen ersetzt wurde. Überhaupt habe ich metallische Gegenstände in der Nähe des Thermoelementes und der Leitungen möglichst vermieden. Es wurde noch versucht, das Thermoelement durch einen Mantel von feinem Eisenpulver zu schützen, aber auch dies hatte keinen

Vorteil. Bei Anwendung eines Blechkastens, der den Oszillator zur Vermeidung der Strahlung umgab, zeigten sich Schwierigkeiten, die Teslaströme ohne zu große Schwächung dem Oszillator zuzuführen. Es konnte auf diese Weise zwar die Strahlung vermindert werden, gleichzeitig aber sank die Intensität der gemessenen Wellen, so daß prozentisch die Störung nur wenig schwächer war wie ohne Anwendung des Blechkastens. Vorteilhaft erwies es sich jedoch, der Zuleitung zum Oszillator einen möglichst großen Widerstand zu geben. Ich habe daher, wie auch Berg, dicht vor den Oszillator in die Teslaleitung zwei Glasröhren von etwa 10 cm Länge eingeschaltet, die mit Salzlösungen gefüllt wurden; offenbar verhindern diese Widerstände, daß Wellen vom Oszillator zum Teslatransformator zurückkehren und dabei nach allen Seiten ausgestrahlt werden. Ein Beweis dafür ist, daß ohne Anwendung der elektrolytischen Widerstände die Stärke der Strahlung von der Lage der Zuleitungsdrähte abhängig ist. Ferner wurde die Stärke der Strahlung von dem Zustand der Erregerkugeln beeinflußt; waren dieselben nach längerem Gebrauch etwas unregelmäßig abgenutzt, so stieg die Ausstrahlung bedeutend an. Endlich war auch der Zustand des Petroleums von Einfluß, so daß bei jeder Messung frisches Petroleum benutzt wurde. Es scheint übrigens als ob ein Teil der Strahlung in Teslaschwingungen besteht. Es war nämlich das Verhältnis der Strahlung zur Intensität der erhaltenen Wellen von der Stärke der erzeugten Teslaschwingungen und dem Zustand der Teslafunkenstrecke abhängig. Auch durfte letztere nicht so klein sein, daß Neigung zu Lichtbogenbildung eintrat. Sogar von der Stellung der Sekundärspule zur Primärspule des Teslaapparates war die Größe der Strahlung abhängig, ohne daß dabei die Intensität der Teslaschwingungen durch die Veränderung der Koppelung wesentlich geändert worden wäre.

Gegen den direkten Einfluß der Teslaschwingungen spricht der Umstand, daß die Störung sofort verschwand, wenn bei Tätigkeit des Teslapparates die Funkenstrecke des Oszillators kurz geschlossen wurde oder so groß war, daß kein Funke überspringen konnte.

Bei Beobachtung der erwähnten Vorsichtsmaßregeln konnten die äußeren Störungen wesentlich vermindert werden. Der

Rest läßt sich, wie Versuche mit Salzlösungen bekannter Leitfähigkeit ergaben, bei Auswertung der Kurve in Rechnung setzen. Wurde nämlich der Zutritt der Wellen längs der Leitung durch übergelegte Stanniolstreifen verhindert, so zeigte sich, daß der dann noch erhaltene Ausschlag längs der Leitung in der Flüssigkeit annähernd konstant war. Es war also nur nötig, diesen Ausschlag bei jeder Messung zu konstatieren und von den sämtlichen gefundenen Werten zu subtrahieren. Bei der Ausführung der Messung wurde dieser zur Korrektur dienende Wert nicht mit der Brückenanordnung gemessen, sondern der direkte Ausschlag bestimmt, da bei Kompensatorstellungen, die diesen kleinen Ausschlägen entsprechen würden, die Dämpfung im Galvanometer zu groß werden würde. Durch einfache Umrechnung erhält man dann den von den Kompensatorstellungen zu subtrahierenden Wert. Die Größe der Korrektur schwankte bei den Versuchen mit Salzlösungen zwischen 2—10 Proz. des Anfangswertes der Kurve. Selbst die Korrektur von 10 Proz., die bei den konzentriertesten Salzlösungen angewandt werden mußte, ergab noch brauchbare Werte der Absorptionskoeffizienten. Bei den untersuchten Alkoholen lagen nun die Verhältnisse viel günstiger, da hier die Dielektrizitätskonstanten wesentlich kleiner wie bei wässerigen Lösungen sind und somit infolge des schwächeren Reflexionsvermögens die erhaltenen Ausschläge sehr viel größer sind. So betrugen die Ausschläge am Anfang der Kurve bei den Alkoholen durchschnittlich 500 Skt., während sie bei den Salzlösungen etwa 150 Skt. waren (bei 100 Ohm Vorschaltwiderstand). Die Korrektur belief sich im ungünstigsten Fall bei Glyzerin auf etwa 2 Proz. des Anfangswertes. Man könnte die Größe der Korrektur noch wesentlich herabdrücken, wenn man bei den stärker absorbierenden Flüssigkeiten die Flaschen aus dickeren Drähten anfertigen würde, wodurch die Koppelung verstärkt und die Ausschläge vergrößert werden. Bei den weniger absorbierenden Substanzen müßte man aber wieder zur schwächeren Koppelung zurückkehren, um den Einfluß der Reflexion nicht zu groß werden zu lassen. Ich habe es deshalb vorgezogen, nur mit einer Form der Flaschen zu arbeiten, die, wie die Versuche zeigen, für eine mittlere Konzentration die besten Resultate ergibt.

Für die Berechnung der Absorption wurde das Verhältnis der Intensität an 4—5 cm weit entfernten Punkten zugrunde gelegt. Es wurden deshalb die Messungen der Reihe nach z. B. in folgenden Tiefen ausgeführt: 1, 6, 2, 7 cm etc. Aus je zwei Werten, die zu einem Intervall von *5 cm* gehörten, wurde das Verhältnis der Intensitäten gebildet und aus diesen Quotienten das arithmetische Mittel genommen, woraus sich dann der Absorptionskoeffizient pro Zentimeter ergab.

Die Wahl eines größeren Intervalles ist vor allem bei schwach absorbierenden Medien vorteilhaft, da der Einfluß der Messungsfehler dadurch verringert wird.

Sämtliche Messungen wurden 1 cm unter der Oberfläche begonnen. In dieser Tiefe war man sicher, daß nicht etwa die Schwingungen in den Flaschen und dem horizontalen Stück der Leitung, das nicht mehr durch den erwähnten Mantel von Salzlösung geschützt war, durch die Oberfläche beeinflußt wurden. Auch war direkt unter der Oberfläche die Störung durch den ersten oben besprochenen Fehler am allergrößten.

Messungen.

Die Messungen wurden zunächst an Chlorkaliumlösungen angestellt. Zur Berechnung des theoretischen Wertes des Absorptionskoeffizienten pro Zentimeter aus der Leitfähigkeit diente die von Eichenwald angegebene abgekürzte Formel:

$$\frac{k}{\lambda} = \frac{V\sigma}{\sqrt{\varepsilon}},$$

wo V die Lichtgeschwindigkeit, σ die nach absolutem magnetischem Maß gemessene Leitfähigkeit, ε die Dielektrizitätskonstante des Wassers, die gleich 81 gesetzt wurde.

Die Vernachlässigung liegt bei der konzentriertesten Lösung unter $^1/_2$ Proz.

Chlorkaliumlösungen.[1])

$\sigma . 10^{16}$	274	337	467	460	467	913	913
$\frac{2\pi k}{\lambda}$ beob.	0,061	0,074	0,097	0,097	0,100	0,18	0,19
„ ber.	0,056	0,071	0,098	0,096	0,098	0,19	0,19

1) Die Messungsreihen, aus denen die Absorptionskoeffizienten berechnet sind, finden sich in den Tabellen am Schluß der Arbeit.

Die vorstehende Tabelle gibt die Resultate der Messungen in Salzlösungen, während die Messungsreihen selbst am Schlusse folgen werden.

Wie man sieht, erhält man bei den schwächeren Konzentrationen infolge der Interferenzen durchweg zu große Werte. Bei mittlerer Leitfähigkeit ist die Übereinstimmung gut, während bei der bestleitenden Lösung die Bestimmung wegen der Größe der anzuwendenden Korrektur unsicher wird.

Bei den ersten Versuchen mit *anomal absorbierenden Substanzen* zeigte es sich, daß man bei diesen Messungen auf die außerordentlich großen Temperaturkoeffizienten der Absorption Rücksicht nehmen müsse, eine Beobachtung, die auch schon von Drude gemacht wurde. Um also mit den Bestimmungen anderer Beobachter einigermaßen vergleichbare Werte zu erhalten, war es nötig, die Größe des Temperaturkoeffizienten wenigstens annähernd festzustellen. Es mußte also eine Vorrichtung angebracht werden, um den Troginhalt auf verschiedene Temperaturen zu bringen. Hierbei war es aber erforderlich, diese Temperaturänderungen möglichst schnell bewerkstelligen zu können, da die untersuchten Substanzen alle mehr oder minder hygroskopisch sind. Dieses Ziel erreichte ich, wenn auch in nicht sehr vollkommener Weise, durch Anwendung einer Kühlschlange aus Glasrohr, die in der unteren Hälfte des Troges angebracht war. Leitete man durch die Schlange heißes bez. gekühltes Wasser, so konnte man in kurzer Zeit die gewünschte Temperatur erreichen, jedoch war die Temperaturkonstanz während der Messung mangelhaft, da der irdene Trog nur langsam die Temperatur der Flüssigkeit annahm. So entstanden Temperaturdifferenzen von mehreren Graden vor und nach der Messung. Immerhin zeigt die Messung an Glyzerin, bei dem bei drei verschiedenen Temperaturen (der Reihenfolge nach bei 12,5, 27, 22°) Messungen angestellt wurden, befriedigende Übereinstimmung zwischen dem beobachteten und aus den beiden anderen Werten interpolierten Absorptionskoeffizienten.

Diese Kontrollmessung bei Glyzerin zeigt gleichzeitig, daß der Einfluß der Wasseraufnahme, die bei Glyzerin besonders heftig auftritt, auf die Größe des Absorptionskoeffizienten inner-

halb des Zeitraumes der gesamten Messungen (1—2 Stunden) nur wenig Einfluß hat.

Übrigens ist bei Glyzerin noch ein weiterer Grund zu störenden Temperaturdifferenzen dadurch gegeben, daß es bei der Aufnahme von Wasser an der Oberfläche eine Temperaturerhöhung erfährt.

Was das Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten der Absorption anbelangt, so fand ich bei Glyzerin und Isobutylalkohol (rein) Zunahme der Absorption, bei den anderen Substanzen Abnahme mit zunehmender Temperatur.

Bei Isobutylalkohol ist dieser positive Temperaturkoeffizient verhältnismäßig schwach (etwa 1 Proz. pro Grad), dagegen tritt bei Glyzerin diese Erscheinung sehr deutlich auf ($\Delta k = 2$ Proz. pro Grad). Im Gegensatz hierzu hat Drude bei Glyzerin ebenso wie bei fast allen von ihm untersuchten Substanzen einen negativen Temperaturkoeffizienten gefunden. Da Drudes Zahlen sich auf die Absorption pro Wellenlänge beziehen, könnte man daran denken, den Widerspruch durch Annahme eines sehr großen positiven Temperaturkoeffizienten des Brechungsvermögens zu beseitigen. Nach den Angaben Drudes scheint dieser Temperaturkoeffizient tatsächlich positiv zu sein; wurde aber allerdings nur auf etwa $^1/_2$ bis 1 Proz. angegeben.

ϑ = Temperatur in ° C.

	Alkohol 96,1 Proz.		Alkohol 99,5 Proz.		Glyzerin Spez. Gew. 1,26		Propylalkohol (rein)		Isobutylalkohol techn.		Isobutylalkohol rein		Methylalkohol (acetonfrei)	
	ϑ		ϑ		ϑ		ϑ		ϑ		ϑ		ϑ	
$\frac{k}{\lambda}$ beob.	14,5°	0,083	13°	0,092	12,5°	0,104	11°	0,116	14°	0,096	12°	0,09	9°	0,041
	21	0,070	21	0,073	27	0,135	20	0,102	27	0,094	24,5°	0,10	21,5°	0,028?
					22	0,128								
terpol.					22	0,124 [1])								
			17	0,082	20	0,120	15	0,110			18	0,095	16	0,034
h Drude			17	0,086	20	0,163	15	0,135			18	0,113	16	0,039

1) Der Wert ist aus den Bestimmungen bei 12,5° und 27° interpoliert.

In der vorstehenden Tabelle sind die Resultate meiner Messungen bei verschiedenen Temperaturen angegeben; zugleich sind darin die von Drude gefundenen Werte umgerechnet auf die Absorption pro Zentimeter angeführt. Der direkte Vergleich der Drudeschen Zahlen mit meinen ist berechtigt, da bei meinen Messungen die Wellenlänge in Luft nach mehreren Beobachtungen mit der Leuchtröhre und mit dem Thermoelement im Mittel 74 cm betrug, während Drude Wellen von etwa 73 cm Länge verwendet hat.

Die Bestimmungen am Methylalkohol sind wegen der geringen Absorption weniger sicher. Besonders gilt dies für die Messung bei 21,5°. Es zeigte sich nämlich hier, daß der Trog nicht die ausreichende Länge besaß. Legte man am Ende der offen endenden Leitung im Trog eine Brücke über, so machte sich dies im Thermoelement bemerkbar.

Tabelle 1.

Chlorkaliumlösung.

$\sigma = 10^{14} = 274.$

Abstand von der Oberfläche cm	Kompensatorstellung gemessen	Korrigiert Korrektion − 6(5)	$e^{4\pi\frac{k}{\lambda}\cdot 5}$	$2\pi\frac{k}{\lambda}$
1	115	108(5)	1,99	0,061
6	61	54(5)		
2	100(5)	94	1,96	
7	54(5)	48		
3	90	83(5)	1,90	
8	50(5)	44		
4	79	72(5)	1,83	
9	46	39(5)		
5	69	62(5)	1,74	
10	42(5)	36		
6	60	53(5)	1,67	
11	38(5)	32		
7	54	47(5)	1,79	
12	33	26(5)		

Mittel: $\frac{12{,}88}{7} = 1{,}84.$

Tabelle 2.

Chlorkaliumlösung.

$\sigma \cdot 10^4 = 337.$

Abstand von der Oberfläche cm	Kompensatorstellung gemessen	Korrigiert Korrektion − 5	$e^{4\pi\frac{k}{\lambda}\cdot 4}$	$2\pi\frac{k}{\lambda}$
1	240	235	1,74	0,074
5	140	135		
2	200	195	1,67	
6	122	117		
3	172	167	1,76	
7	100	95		
4	150	145	1,93	
8	80	75		
5	131	126	1,94	
9	70	65		

Mittel: $\frac{9{,}04}{5} = 1{,}81.$

Tabelle 3.

Chlorkaliumlösung.

$\sigma \cdot 10^{14} = 467.$

Abstand von der Oberfläche cm	Kompensatorstellung gemessen	Korrigiert Korrektion − 5	$e^{4\pi\frac{k}{\lambda}\cdot 4}$	$2\pi\frac{k}{\lambda}$
1	162	157	2,24	0,097
5	75	70		
2	125	120	2,10	
6	62	57		
3	100	95	2,06	
7	51	46		
4	83	78	2,17	
8	41	36		
5	69	64	2,28	
9	33	28		

Mittel: $\frac{10{,}85}{5} = 2{,}17.$

Tabelle 4.

Chlorkaliumlösung.

$\sigma \cdot 10^{14} = 460.$

Abstand von der Oberfläche cm	Kompensatorstellung gemessen	Korrigiert Korrektion −3	$e^{4\pi\frac{k}{\lambda}\cdot 4}$	$2\pi\frac{k}{\lambda}$
1	167	164	2,19	0,097
5	78	75		
2	130	127	2,02	
6	66	63		
3	104	101	2,02	
7	53	50		
4	90	87	2,23	
8	42	39		
5	78	75	2,40	
9	34	31		

Mittel: $\frac{10{,}86}{5} = 2{,}17.$

Tabelle 5.

Chlorkaliumlösung.

$\sigma \cdot 10^{14} = 467.$

Abstand von der Oberfläche cm	Kompensatorstellung gemessen	Korrigiert Korrektion −5	$e^{4\pi\frac{k}{\lambda}\cdot 4}$	$2\pi\frac{k}{\lambda}$
1	215	210	2,10	0,100
5	105	100		
2	182	177	2,11	
6	89	84		
3	142	137	2,04	
7	72	67		
4	125	120	2,45	
8	54	49		
5	101	96	2,40	
9	45	40		

Mittel: $\frac{11{,}10}{5} = 2{,}22.$

Tabelle 6.

Chlorkaliumlösung.

$\sigma \cdot 10^{14} = 913.$

Abstand von der Oberfläche cm	Kompensatorstellung gemessen	Korrigiert Korrektion −8	$e^{4\pi \frac{k}{\lambda}}$	$2\pi \frac{k}{\lambda}$
1	92	84		
			1,53	0,18
2	68	55		
			1,41	
3	47	39		
			1,39	
4	36	28		
			1,47	
5	27	19		
			1,36	
6	22	14		

Mittel: $\frac{7{,}16}{5} = 1{,}43.$

Tabelle 7.

Chlorkaliumlösung.

$\sigma \cdot 10^{14} = 913.$

Abstand von der Oberfläche cm	Kompensatorstellung 1. Beobachtung	Kompensatorstellung 2. Beobachtung	Mittelwerte aus Beobachtung 1 und 2	Korrigiert Korrektion −9	$e^{4\pi \frac{k}{\lambda}}$	$2\pi \frac{k}{\lambda}$
1	95	102	98(5)	89(5)		
					1,39	0,19
2	75	72	73(5)	64(5)		
					1,53	
3	52	50	51	42		
					1,50	
4	37	37	37	28		
					1,33	
5	32	28	30	21		
					1,61	
6	23	21	22	13		

Mittel: $\frac{7{,}36}{5} = 1{,}47.$

Tabelle 8.

Äthylalkohol 96,1 Proz.

$\vartheta = 14{,}4°$.

Abstand von der Oberfläche cm	Kompensatorstellung gemessen	Korrigiert Korrektion − 2	$e^{4\pi\frac{k}{\lambda}\cdot 5}$	$2\pi\frac{k}{\lambda}$
1	254	252	2,38	0,083
6	108	106		
2	208	206	2,31	
7	91	89		
3	173	171	2,19	
8	80	78		
4	147	145	2,10	
9	71	69		
5	130	128	2,21	
10	60	58		
6	112	110	2,29	
11	50	48		
7	95	93	2,32	
12	42	40		
8	83	81	2,31	
13	37	35		
9	72	70	2,37	
14	31(5)	29(5)		
10	62	60	2,40	
15	27	25		

Mittel: $\frac{22{,}88}{10} = 2{,}288$.

$\vartheta = 21°$.

Abstand von der Oberfläche cm	Kompensatorstellung gemessen	Korrigiert Korrektion − 3	$e^{4\pi\frac{k}{\lambda}\cdot 5}$	$2\pi\frac{k}{\lambda}$
1	247	244	2,10	0,070
6	119	116		
2	208	205	1,95	
7	108	105		
3	177	174	1,87	
8	96	93		
4	152	149	1,89	
9	82	79		
5	135	132	1,91	
10	72	69		
6	120	117	1,98	
11	62	59		
7	109	106	2,08	
12	54	51		
8	95(5)	92(5)	2,10	
13	47	44		
9	83	80	2,10	
14	41	38		
10	71(5)	68(5)	2,08	
15	36	33		

Mittel: $\frac{20{,}06}{10} = 2{,}00$.

Äthylalkohol 99,5 Proz.

$\vartheta = 18°$.

Abstand von der Oberfläche cm	Kompensatorstellung gemessen	Korrigiert Korrektion − 0,5	$e^{4\pi\frac{k}{\lambda}\cdot 5}$	$2\pi\frac{k}{\lambda}$
1	216	215(5)	2,68	0,092
6	81	80(5)		
2	175	174(5)	2,51	
7	70	69(5)		
3	144	143(5)	2,41	
8	60	59(5)		
4	120	119(5)	2,41	
9	50	49(5)		
5	101	100(5)	2,48	
10	41	40(5)		
6	83	82(5)	2,46	
11	34	33(5)		
7	70	69(5)	2,48	
12	28(5)	28		
8	60	59(5)	2,59	
13	23(5)	23		
9	50	49(5)	2,54	
14	20	19(5)		
11	34(5)	34	2,43	
6	83	82(5)		
1	217	216(5)	2,62	

Mittel: $\frac{27,61}{11} = 2,51$.

$\vartheta = 21°$.

Abstand von der Oberfläche cm	Kompensatorstellung gemessen	Korrigiert Korrektion − 2,5	$e^{4\pi\frac{k}{\lambda}\cdot 5}$	$2\pi\frac{k}{\lambda}$
1	218	215(5)	2,10	0,073
6	105	102(5)		
2	186	183(5)	2,03	
7	93	90(5)		
3	160	157(5)	1,96	
8	83	80(5)		
4	140	137(5)	1,98	
9	72	69(5)		
5	120	117(5)	1,97	
10	62	59(5)		
6	107	104(5)	2,07	
11	53	50(5)		
7	96	93(5)	2,15	
12	46	43(5)		
8	83	80(5)	2,18	
13	39(5)	37		
9	72(5)	70	2,29	
14	33	30(5)		
11	54	51(5)	2,07	
6	109	106(5)		
1	226	223(5)	2,09	

Mittel: $\frac{22,89}{11} = 2,08$.

Tabelle 10.

Glyzerin, spez. Gew. 1,26 (Kahlbaum).

$\vartheta = 12{,}5°$.

Abstand von der Oberfläche cm	Kompensatorstellung gemessen	Korrigiert Korrektion −5	$e^{4\pi\frac{k}{\lambda}\cdot 5}$	$2\pi\frac{k}{\lambda}$
1	260	255	2,88	0,104
6	95	90		
2	215	210	2,92	
7	77	72		
3	172	167	2,96	
8	61(5)	56(5)		
4	136	131	2,85	
9	51	46		
5	110	105	2,76	
10	43	38		
6	87	82	2,88	
11	34	29		
7	68	63	2,68	
12	28(5)	23(5)		
1	235	230	2,87	
6	85(5)	80(5)	2,78	
11	34	29		

Mittel: $\frac{25{,}48}{9} = 2{,}83$.

$\vartheta = 22°$.

Abstand von der Oberfläche cm	Kompensatorstellung gemessen	Korrigiert Korrektion −2	$e^{4\pi\frac{k}{\lambda}\cdot 5}$	$2\pi\frac{k}{\lambda}$
1	195	193	3,64	0,128
6	55	53		
2	157	155	3,78	
7	43	41		
3	118	116	3,46	
8	35(5)	33(5)		
4	90	88	3,32	
9	28(5)	26(5)		
1	205	203	3,72	
6	56(5)	54(5)		

Mittel: $\frac{17{,}92}{5} = 3{,}58$.

$\vartheta = 27°$

		−3		
1	164	161	4,02	0,135
6	43	40		
2	128	125	3,79	
7	36	33		
3	96	93	3,72	
8	28	25		
1	173	170	3,95	
6	46	43		

15.48

Tabelle 11.

Propylalkohol (rein Kahlbaum).

$\vartheta = 11°$

Abstand von der Oberfläche cm	Kompensatorstellung gemessen	Korrigiert Korrektion $-1(5)$	$e^{4\pi \frac{k}{\lambda} \cdot 5}$	$2\pi \frac{k}{\lambda}$
1	225	223(5)	3,29	0,116
6	68(5)	68		
2	178(5)	177	3,28	
7	55(5)	54		
3	142(5)	141	3,20	
8	45(5)	44		
4	109	107(5)	3,12	
9	36	34(5)		
5	87	85(5)	3,11	
10	29	27(5)		
6	70	68(5)	3,11	
11	23(5)	22		
7	56	54(5)	3,21	
12	18(5)	17		
1	220	218(5)	3,21	
6	69(5)	68		

Mittel: $\frac{25,53}{8} = 3,19.$

$\vartheta = 20°$

Abstand von der Oberfläche cm	Kompensatorstellung gemessen	Korrigiert Korrektion $-1(5)$	$e^{4\pi \frac{k}{\lambda} \cdot 5}$	$2\pi \frac{k}{\lambda}$
1	194	192(5)	2,89	0,102
6	68	66(5)		
2	157(5)	156	2,84	
7	56(5)	55		
3	125	123(5)	2,71	
8	47	45(5)		
4	102	100(5)	2,72	
9	38(5)	37		
5	84	82(5)	2,70	
10	32	30(5)		
6	69	67(5)	2,65	
11	27	25(5)		
7	59(5)	58	2,83	
12	22	20(5)		
1	208	206(5)		
7	59(5)	58		

Mittel: $\frac{19,34}{7} = 2,76.$

Tabelle 12.

Isobutylalkohol (technisch Kahlbaum).

$\vartheta = 14°$.

Abstand von der Oberfläche cm	Kompensatorstellung gemessen	Korrigiert Korrektion − 3(5)	$e^{4\pi \frac{k}{\lambda} \cdot 5}$	$2\pi \frac{k}{\lambda}$
1	298	294(5)	2,64	0,096
6	115	111(5)		
2	248	244(5)	2,56	
7	99	95(5)		
3	207	203(5)	2,59	
8	82	78(5)		
4	171	167(5)	2,60	
9	68	64(5)		
5	140	136(5)	2,58	
10	56(5)	53		
6	116	112(5)	2,59	
11	47	43(5)		
7	97	93(5)	2,53	
12	40(5)	37		
8	80(5)	77	2,61	
13	33	29(5)		
9	67	63(5)	2,59	
14	28	24(5)		
1	310	306(5)	2,72	
6	116	112(5)		

Mittel: $\frac{26{,}01}{10} = 2{,}60$.

$\vartheta = 27°$.

Abstand von der Oberfläche cm	Kompensatorstellung gemessen	Korrigiert Korrektion − 2(5)	$e^{4\pi \frac{k}{\lambda} \cdot 5}$	$2\pi \frac{k}{\lambda}$
1	252	249(5)	2,67	0,094
6	96	93(5)		
2	211	208(5)	2,62	
7	82	79(5)		
3	176	173(5)	2,58	
8	71	68(5)		
4	140	137(5)	2,39	
9	60	57(5)		
5	118	115(5)	2,48	
10	50	47(5)		
6	98	95(5)	2,51	
11	40(5)	38		
7	83	80(5)	2,48	
12	35	32(5)		
8	71	68(5)	2,63	
13	28(5)	26		
9	58	55(5)	2,71	
14	23	20(5)		

Mittel: $\frac{22{,}97}{9} = 2{,}55$.

Tabelle 18.

Isobutylalkohol (rein Kahlbaum).

$\vartheta = 12°$.

Abstand von der Oberfläche cm	Kompensatorstellung gemessen	Korrigiert Korrektion − 1(5)	$e^{4\pi\frac{k}{\lambda}\cdot\delta}$	$2\pi\frac{k}{\lambda}$
1	243	241(5)	2,45	0,090
6	100	98(5)		
2	205	203(5)	2,59	
7	80	78(5)		
3	165	163(5)	2,46	
8	68	66(5)		
4	137	135(5)	2,49	
9	56	54(5)		
5	114	112(5)	2,47	
10	47	45(5)		
6	92(5)	91	2,43	
11	39	37(5)		
7	75	73(5)	2,41	
12	32	30(5)		
8	63	61(5)	2,41	
13	27	25(5)		
9	53	51(5)	2,40	
14	23	21(5)		
1	232	230(5)	2,55	
6	92	90(5)		

Mittel: $\frac{24,66}{10} = 2,466$.

$\vartheta = 24,5°$.

Abstand von der Oberfläche cm	Kompensatorstellung gemessen	Korrigiert Korrektion − 1(5)	$e^{4\pi\frac{k}{\lambda}\cdot\delta}$	$2\pi\frac{k}{\lambda}$
1	178	176(5)	2,80	0,10
6	64(5)	63		
2	163	161(5)	2,81	
7	59	57(5)		
3	129(5)	128	2,61	
8	50(5)	49		
4	109(5)	108	2,73	
9	41	39(5)		
5	89	87(5)	2,65	
10	34(5)	33		
6	72(5)	71	2,73	
11	27(5)	26		
7	60(5)	59	2,62	
12	24	22(5)		
8	50	48(5)	2,69	
13	19(5)	18		
1	203	201(5)	2,78	
6	74	72(5)		

Mittel: $\frac{24,42}{9} = 2,71$.

Tabelle 14.

Methylalkohol (acetonfrei Kahlbaum).

$\vartheta = 9°$

Abstand von der Oberfläche cm	Kompensatorstellung gemessen	Korrigiert Korrektion −2	$e^{4\pi\frac{k}{\lambda}\cdot 5}$	$2\pi\frac{k}{\lambda}$
1	138	136		
6	98	96	1,42	0,041
2	120	118		
7	89	87	1,36	
3	108	106		
8	76	74	1,43	
4	103	101		
9	63(5)	61(5)	1,64	
5	100	98		
10	58(5)	56(5)	1,73	
6	98(5)	96(5)		
11	58(5)	56(5)	1,71	
7	89	87		
12	60	58	1,50	
8	77	75		
13	56	54	1,39	
9	65	63		
14	49	47	1,34	
1	134	132		

Mittel: $\frac{13,52}{9} = 1,50.$

$\vartheta = 21,5°$

Abstand von der Oberfläche cm	Kompensatorstellung gemessen	Korrigiert Korrektion −3	$e^{4\pi\frac{k}{\lambda}\cdot 5}$	$2\pi\frac{k}{\lambda}$
1	122	119		
6	108	105	1,13	0,028
2	117	114		
7	88(5)	85(5)	1,33	
3	123	120		
8	78	75	1,60	
4	128	125		
9	78	75	1,67	
5	123	120		
10	85	82	1,46	
6	108(5)	105(5)		
11	88	85	1,24	
7	89(5)	86(5)		
12	78	75	1,15	
8	79	76		
13	64(5)	61(5)	1,24	
9	79	76		
14	73	70	1,09	

Mittel: $\frac{11,91}{9} = 1,32.$

Resultate.

In vorliegender Arbeit wurden zwei Methoden zur Messung der Absorption elektrischer Wellen geprüft. Die nach der ersten Methode angestellten Versuche ergaben (übereinstimmend mit Versuchen von O. Berg), daß Abweichungen von der durch die Theorie geforderten Kurve vorhanden sind, die trotz zahlreicher Versuche in den verschiedensten Richtungen nicht vollkommen beseitigt werden konnten.

Die zweite Methode (nach Eichenwald) ergab brauchbare Resultate, wie die Messungen an Salzlösungen zeigten. Daraufhin wurden einige anomal absorbierende Substanzen untersucht. Hierbei wurden die außerordentlich großen Temperaturkoeffizienten der Absorption (in Übereinstimmung mit den Untersuchungen Drudes) annähernd festgestellt. Bei Glyzerin und Isobutylalkohol waren die Temperaturkoeffizienten entgegen der Erwartung in den untersuchten Grenzen positiv.

Diese Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, dem Direktor desselben, Hrn. Prof. Dr. Wiener, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke und der mich bei Ausführung derselben mit wertvollen Ratschlägen unterstützte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 6. März 1905.)

3. *Über die Druckkräfte der Wellen, welche sich auf einer Flüssigkeitsoberfläche ausbreiten;* *von N. Kapzov.*

Lord Rayleigh[1]) hat theoretisch nachgewiesen, daß auf einen Körper, welcher die freie Ausbreitung einer oszillatorischen Bewegung im gegebenen Medium stört, Druckkräfte ausgeübt werden, die von der jeweiligen physikalischen Beschaffenheit der oszillatorischen Bewegung unabhängig sind und nur abhängen von der Energiedichte der Wellenbewegung an der Grenze des Körpers.

Die experimentellen Untersuchungen, welche Lebedew[2]) für die Druckkräfte des Lichtes auf absorbierende und reflektierende Oberflächen, Nichols und Hull[3]) für Druckkräfte des Lichtes auf einen Spiegel, sowie Altberg[4]) für Druckkräfte der Schallwellen auf eine reflektierende Wand ausgeführt haben, diese Untersuchungen haben die theoretischen Ergebnisse von Lord Rayleigh bestätigt.

Hr. Prof. Dr. P. Lebedew hat mir vorgeschlagen, experimentell festzustellen, ob die Wellen, welche sich auf einer Flüssigkeitsoberfläche ausbreiten, Druckkräfte auf eine Wand ausüben, die deren freie Ausbreitung stört.

I. Die Versuchsanordnung.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Eine lange Holzlatte, deren Rand sich unter dem Wasserspiegel in einer großen flachen Wanne befand, wurde durch einen Drehstrommotor in Schwingungen versetzt und diente als Schwingungsquelle für einen ununterbrochenen Zug von parallelen Oberflächenwellen; diese Wellen fielen auf die Wand

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (6) **3**. p. 338. 1902.

2) P. Lebedew, Ann. d. Phys. **6**. p. 433. 1901.

3) E. F. Nichols u. G. F. Hull, Amer. Assoc. f. Advanc. of Science 1901; Science (N. S.) **14**. p. 558. 1901; Phys. Rew. **13**. p. 307. 1901; Ann. d. Phys. **12**. p. 225. 1903.

4) W. Altberg, Ann. d. Phys. **11**. p. 405. 1903.

eines schwimmenden Körpers, welche senkrecht zur Richtung der Ausbreitung der Wellen stand; unter dem Einflusse der Druckkräfte der Wellen verschiebt sich der schwimmende Körper in der Ausbreitungsrichtung der Wellen und zieht die Kugeln zweier Pendeln, an welche er durch biegsame Stränge befestigt ist, so lange nach sich, bis die Druckkräfte der Wellen und die Richtkraft der Pendel sich das Gleichgewicht halten.

Aus der Messung der Ablenkung der Pendel läßt sich die Größe der auffallenden Druckkraft im absoluten Maße bestimmen und aus der Messung der Amplitude der auffallenden Wellen läßt sich deren Energie berechnen.

II. Die Apparate.

1. *Die Wasserwanne* (Dimension $200 \times 200 \times 7{,}5$ cm) war aus stark gefirnißtem Zinkblech hergestellt; die Tiefe des Wassers betrug ca. 5,5 cm.

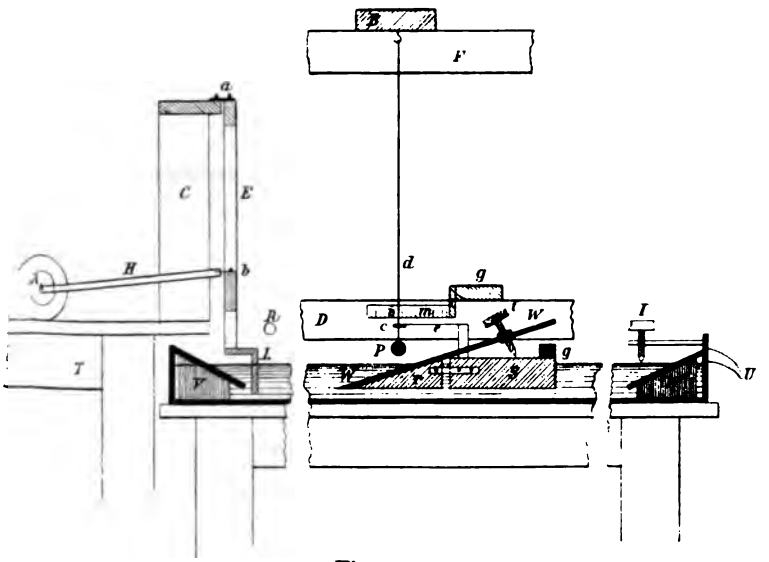


Fig. 1.

2. *Die Wellenerregung* wurde in folgender Weise bewerkstelligt: an dem Ständer C (Fig. 1), welcher auf dem Tische T befestigt war, hing an zwei kurzen biegsamen flachen Stahl-

federn *a* der Holzrahmen *E*, dessen unteres Ende die Holzlatte *L* (l = ca. 200 cm, h = ca. 10 cm) trug; der Rahmen und die Holzlatte wurden in schwingende Bewegung durch die Stange *H* versetzt, deren eines Ende durch die flache Stahlfeder *b* mit dem Rahmen verbunden war und dessen anderes Ende auf dem Zapfen einer Achse *A* saß; die Achse wurde durch einen Drehstrommotor angetrieben. Die Schwingungszahlen der Latte *L* betrugen je nach der Wahl des Übertragungsverhältnisses 154, 190, 206 bez. 266 Schwingungen pro Minute bei einer Schwingungsamplitude der Latte von 4 mm.

3. *Reflektierende und absorbierende Wände.* Die Wand wurde aus einem beweglichen und zwei feststehenden Teilen

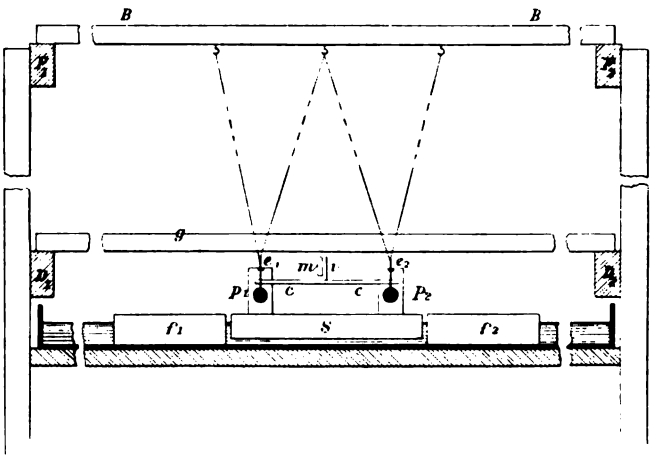


Fig. 2.

gebildet. Der bewegliche Teil der Wand *S* (Fig. 2) wurde durch die Wand eines schwimmenden Körpers von 50 cm Länge gebildet, welcher nach beiden Seiten durch feststehende Wände f_1 und f_2 (von je 30 cm) verlängert wurde, um die komplizierten Einwirkungen der Wellen auf die Ränder der Wand zu eliminieren.

Die reflektierende Wand bestand aus einem vertikalen Zinkstreifen von 3 cm Höhe.

Die absorbierende Wand wurde durch eine geneigte Zinkfläche gebildet, von welcher die auffallenden Wellen wie von einem flachen Seeufer nicht reflektiert werden. Um die Ab-

hängigkeit der Größe der Druckkraft, welche die Wellen auf eine absorbierende Wand ausüben, von ihrem Neigungswinkel näher zu untersuchen, wurde der schwimmende Körper, welcher die absorbierende Wand w trug (Fig. 1) aus zwei Teilen r und s gebildet, die durch ein Gelenk miteinander so verbunden waren, daß man mittels der Schraube t und der Bleigewichte g die Wand w auf jede gewünschte Neigung einstellen konnte; der Neigungswinkel wurde durch Ausmessung des untertauchenden Teiles der Wand und des Abstandes ihres unteren Endes von der Wasseroberfläche bestimmt. Ähnliche geneigte Flächen trugen auch die feststehenden Teile der Wand.

4. *Der Druckmesser.* Der Balken B (Figg. 1 und 2) trug an vier dünnen ($d = 0{,}15$ mm) Kupferdrähten d zwei Bleikugeln P_1 und P_2, welche durch die, die Beobachtungsmarke i tragende Stange c verbunden waren (das Gesamtgewicht des Systems betrug 236 g, die Pendellänge 150 cm). Der bewegliche (schwimmende) Teil der Wand wurde mit den Bleikugeln P_1 und P_2 durch zwei sehr dünne ($d = 0{,}05$ mm) flache Stahlstreifen e_1 und e_2 verbunden. Bei einer solchen Aufhängung der Pendelkugeln (an je zwei Drähten) und bei ihrer Verbindung mit dem schwimmenden Körper durch flache Stahlstreifen konnte sich dieser letztere frei nur in der Richtung der Fortpflanzung der auffallenden Wellen bewegen; die seitlichen Verschiebungen des schwimmenden Körpers, wie solche durch Kapillarkräfte zwischen ihm und den feststehenden Wänden f_1 oder f_2 verursacht werden könnten, wurden auf diese Weise ausgeschlossen.

Die Ablenkung der Pendel wurde mittels Fernrohr beobachtet; es wurde die Lage des Indexes i auf dem Millimetermaßstabe m abgelesen.

Der Balken B, an welchem die Pendel hingen, sowie der Balken G, an welchem der Millimetermaßstab befestigt war, konnten auf den Querbalken F_1 und F_2 bez. D_1 und D_2 gleiten, wodurch die bewegliche Wand in beliebiger Entfernung von der Schwingungsquelle (von der Latte L) aufgestellt werden konnte.

5. *Die Wellenamplitude* wurde in folgender Weise bestimmt: Die bewegliche und die festen Wände wurden entfernt und an ihrer Stelle die Meßvorrichtung Fig. 3 aufgestellt. Die Stifte a und b wurden durch Drehen der Köpfe K_1 und K_2

so eingestellt, daß der Wellenkamm die Spitze *a* und das Wellental die Spitze *b* eben berührten; hierauf wird der Messingkeil *A B C* zwischen die Spitzen geschoben und der Spitzenabstand am Maßstabe des Keiles abgelesen.

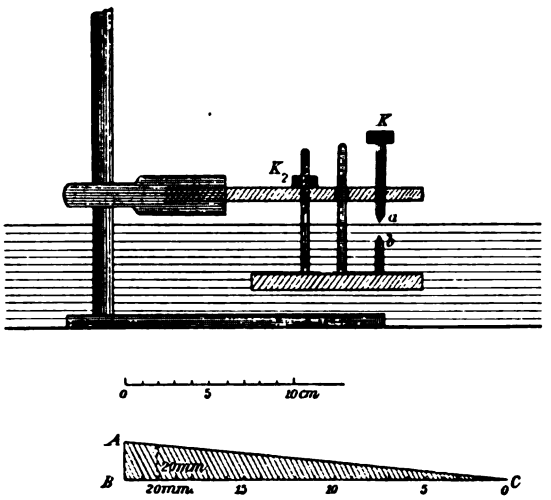


Fig. 3.

6. *Die Schwingungszahl N* pro Minute, welche die Latte *L* ausführt, wurde mittels eines Tourenzählers, der mit der Achse *A* (Fig. 1) verbunden war, gemessen. Die Schwingungszahl wurde durch den Drehstrommotor innerhalb 3 Proz. konstant gehalten.

7. *Die Wellenlänge* λ wurde auf photographischem Wege gemessen. Die bewegliche und die festen Wände wurden entfernt und an ihrer Stelle wurde in der Entfernung von 1 cm von der Oberfläche des ruhenden Wassers an dem Balken *G* horizontal in der Richtung der Wellenbewegung ein in Zentimetern geteilter Papiermaßstab ($l = 70$ cm) befestigt; breitet sich über die Oberfläche des Wassers eine Welle aus, so wird das Spiegelbild des unteren Randes des Maßstabes zu einer wellenförmigen Kurve verzerrt, bei welcher die Scheitel (von hinreichender Entfernung aus betrachtet) den Scheiteln der Oberflächenwellen entsprechen. Auf den Maßstab und sein Spiegelbild war ein photographischer Apparat eingestellt und der Maßstab wurde durch den Funken einer Leydener Batterie

belichtet[1]); auf der photographischen Platte, von welcher Fig. 4 ein Positivbild ist, läßt sich die Entfernung der Scheitel der Kurve d. h. die Wellenlänge direkt an dem abgebildeten Maßstabe ablesen.

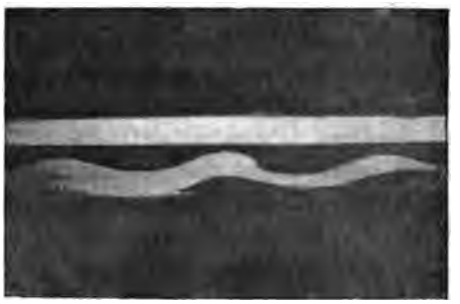


Fig. 4.

8. *Die Beseitigung der stehenden Wellen* in der Wasserwanne wurde dadurch erzielt, daß die geneigte Wand *W* (Fig. 1) die auffallenden Wellen absorbierte; eine ähnliche absorbierende Wand *V* war auch hinter der wellenerregenden Latte *L* (Fig. 1) angebracht.

9. *Die Reinigung der Wasseroberfläche* erwies sich als unbedingt notwendig, da ihre Verunreinigung durch die Einwirkung des Wassers auf Zink, Firniß und Holz, sowie durch den sich aus der Luft abscheidenden Staub das Verhalten der Wellen stark beeinflußte. Zum Zwecke der Reinigung war parallel der Latte *L* ein Messingrohr *R* (Fig. 1 im Querschnitt) aufgestellt, welches eine Länge von 200 cm hatte, mit der Wasserleitung verbunden war und in seinem unteren Teile mit einer großen Anzahl kleiner Löcher versehen war; das Wasser strömte aus diesen Löchern in die Wanne und die obere Schicht des Wassers floß durch den Ausguß *U* (Fig. 1) ab.

Nach der Erneuerung der Wasseroberfläche wurde das Niveau durch Ausschöpfen stets auf dieselbe Höhe gebracht, welche durch die Indexschraube *J* (Fig. 1) festgelegt war.

---

1) Die Kapazität der Batterie betrug 0,3 Mikrof., die Funkenlänge 3 cm zwischen Zinkelektroden; Abstand des Funkens vom Maßstabe 15 cm. Durch einen Schirm wurde das direkte Funkenlicht vom Objektiv abgehalten; um das diffuse Licht vom Boden der Wasserwanne zu beseitigen, wurde auf den Boden ein mattschwarzes Metallblech gelegt.

III. Die Vorversuche.

Bei der vorläufigen Untersuchung der Wellen, welche bei verschiedenen Schwingungszahlen der Latte L auftraten, stellte es sich heraus, daß bei Schwingungszahlen, welche über 270 pro Minute betrugen, auf den Wellen sich Querrippen bildeten, welche die Bestimmung der Wellenamplitude unsicher machten; bei geringen Schwingungszahlen verschwanden diese Querrippen vollkommen. Bei Schwingungszahlen, welche unter 150 pro Minute lagen, trat ein anderer Übelstand auf: die gesamte Wassermasse des Bades geriet samt der schwimmenden Wand und den Pendeln in Schwingungen, wodurch die Druckmessungen unsicher gemacht werden.

In dem gewählten Bereiche von 150 bis 270 Schwingungen pro Minute entsteht auf der Oberfläche des Wassers eine ununterbrochene Strömung, welche von der Mitte der schwingenden Latte ausgeht, die gegenüberliegende Wand erreicht und sich in zwei Arme teilend an den Rändern der Wanne zu der Latte zurückströmt; durch aufgestreuten Korkstaub läßt sich diese Strömung leicht sichtbar machen und es läßt sich feststellen, daß diese Strömung sofort nach der Erregung der Wellenbewegung einsetzt und mit derselben aufhört; die Strömungsrichtungen der beiden Wirbel sind aus der Fig. 5 ersichtlich, welche die Ansicht der Wasserwanne von oben darstellt: L ist die schwingende Latte, b der bewegliche Teil der reflektierenden bez. der absorbierenden Wand, f_1 und f_2 ihre feststehenden Teile. Um die Geschwindigkeit dieser Oberflächenströmung zu bestimmen, wurde über dem Wasserspiegel in der Richtung der Strömung ein Maßstab angebracht und es wurde mittels eines Sekundenzählers die Zeit bestimmt, während welcher ein auf die Oberfläche geworfenes Korkkörnchen ein bestimmtes Stück des Maßstabes passiert. Die für verschiedene Schwingungszahlen der Latte N pro Minute in der Mitte der Wanne in 50 cm Abstand von der schwingenden Latte L beobachteten Geschwindigkeiten der Oberflächenströmung W in Zentimetern pro Sekunde sind in der Tab. I angegeben.

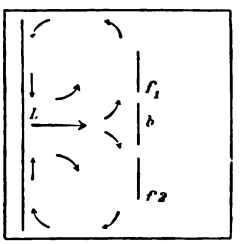


Fig. 5.

Tabelle I.

N pro Minute	$W \frac{cm}{sec}$
154	unmerklich
190	0,7
206	1,6
266	5,2

Wie aus der Tab. I ersichtlich ist, nimmt die Geschwindigkeit der Oberflächenströmung für längere Wellen ab.

Um die Tiefe der strömenden Schicht zu untersuchen, wurde an einem Gestell S (Fig. 6) ein Torsionsdraht befestigt, der an seinem unteren Ende einen Stift b mit zwei horizontalen Drähten e und d trug, von welchen e sich unter der Wasseroberfläche, senkrecht zur Strömungsrichtung und d sich in der Luft befanden; durch Verstellen des Kopfes K konnte der Draht e beliebig tief unter der Oberfläche des Wassers eingestellt werden. Die Beobachtungen ergaben, daß die Tiefe der strömenden Oberflächenschicht wenige Millimeter betrug und von der Größe der Wellenamplitude ist. Wegen der geringen Geschwindigkeit und der geringen Tiefe der Oberflächenströmung konnte dieselbe auf die bewegliche Wand nur mit einer Kraft einwirken, welche den beobachteten Druckkräften gegenüber, namentlich für längere Wellen, zu vernachlässigen ist.

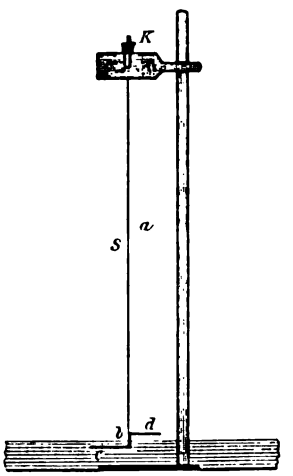


Fig. 6.

Einen wesentlich großeren Einfluß übt auf die gemessenen Druckkräfte die Verunreinigung der Oberfläche aus, es wurden deshalb nur solche Beobachtungen in Betracht gezogen, welche spätestens 40 Min. nach der Erneuerung der Wasseroberfläche gemacht wurden, da in diesem Zeitintervall die Angaben des Druckmessers um weniger als 10 Proz. durch die Verunreinigung der Oberfläche verändert wurden.

IV. Die Versuche.

Es wurde anfänglich geplant, sowohl die Druckkräfte zu untersuchen, welche die Wellen auf reflektierende (vertikale) Wände ausüben als auch diejenigen, welche auf absorbierende (geneigte) Wände ausgeübt werden. Bemühungen, die Druckkräfte an reflektierenden Wänden zu messen, haben zu keinem positiven Ergebnisse geführt; bei der geringen Entfernung, auf welcher die reflektierende Wand von der Schwingungsquelle aufgestellt werden konnte, kam die eingeschlossene Wasseroberfläche in stehende Schwingungen, welche eine sehr komplizierte Form hatten; die Größen der Druckkraft hingen in diesem Falle in verwickelter Weise von der Form dieser stehenden Schwingungen ab. Die Untersuchung wurde deshalb auf Druckkräfte beschränkt, welche die Wellen auf absorbierende (geneigte) Wände ausüben.

Es wurde zuerst der Einfluß der Schlitzweite zwischen den beweglichen und den feststehenden Teilen der absorbierenden Wand, sowie der Einfluß des Neigungswinkels der Wand auf den Betrag der gemessenen Größen der Druckkräfte untersucht. Hierauf wurde die Amplitude und die Energie der angewandten Wellen bestimmt. Zum Schlusse sind die absoluten Beträge der gemessenen Druckkräfte mit den Werten der Energiedichte der Wellen verglichen.

Im folgenden sind aus dem umfangreichen Beobachtungsmaterial nur je eine Beobachtungsreihe angeführt, da die Ergebnisse der Beobachtungen, welche unter ähnlichen Versuchsbedingungen ausgeführt waren, stets übereinstimmende Resultate ergeben haben.

A. *Der Einfluß der Weite der Schlitze*, welche den beweglichen Teil der absorbierenden Wand von den beiden feststehenden Teilen trennen, wurde untersucht, indem die feststehenden Wände etwas verschoben wurden und die Druckmessungen abwechselnd bei größeren und bei kleineren Schlitzweiten ausgeführt wurden. In der Tab. II ist eine Versuchsreihe angeführt, es bedeutet t die Zeit in Minuten, welche nach dem Erneuern der Wasseroberfläche verstrichen ist, s die Weite jedes Schlitzes in Zentimetern, d die der Druckkraft proportionale Verschiebung des Indexes i (Fig. 1) auf dem Maß-

stabe m in Millimetern bei Erregung der Wellenbewegung, D ist die reduzierte Größe der gemessenen Druckkräfte, welche auf die Größe $D = 1$ bei der Schlitzweite $s = 1$ cm unter der Voraussetzung zurückgeführt ist, daß die Größe der Druckkräfte für $s = 1$ sich stetig mit der Zeit ändern.

Tabelle II.

Abstand der Wand von der Schwingungsquelle = 90 cm.
Neigungswinkel der Wand = 15°.
Schwingungszahl der Latte = 190 pro Minute.

t Min.	s cm	d mm	D
10	1,0	15,8	1,00
19	0,5	15,0	0,99
22	2,0	16,1	1,08
26	1,0	14,7	1,00
30	5,0	17,4	1,20
35	3,0	16,4	1,14
39	1,0	14,3	1,00

Die Resultate der Beobachtungen der Tab. II sind in der Fig. 7 dargestellt; eine graphische Extrapolation ergibt, daß die Abweichung in der Druckmessung, welche bei der Schlitzweite $s = 1$ cm gemacht wird, gegenüber derjenigen, welche sich für $s = 0$ ergeben hätte, geringer ist wie 5 Proz., bei den Druckmessungen ist man auf die Schlitzweite von $s = 1$ cm angewiesen, da bei geringeren Schlitzweiten die Kapillarkräfte zwischen dem beweglichen Teile der Wand und ihren feststehenden Teilen leicht Störungen in der Einstellung hervorrufen.

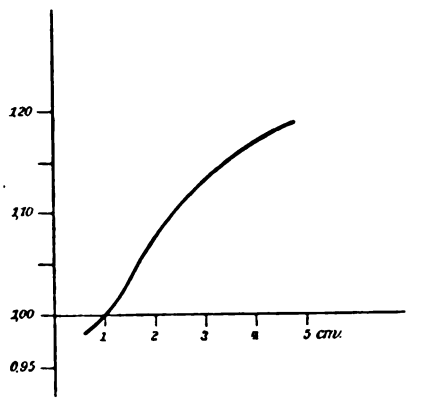


Fig. 7.

Aus der Tab. II ist auch ersichtlich, daß die Messungen der Druckkräfte innerhalb einer halben Stunde durch Ver-

änderung der Oberflächenbeschaffenheit sich um ca. 10 Proz. ändern können.

B. *Der Einfluß des Neigungswinkels* der absorbierenden Wand ist durch die Beobachtungsreihe der Tab. III gegeben, darin sind die für den Neigungswinkel $\varphi = 7^0$ und $\varphi = 15^0$ gemessenen, den Druckkräften proportionale Verschiebungen des Indexes i (Fig. 1) auf dem Maßstabe m in Millimetern gegeben, welche bei der Erregung der Wellenbewegung beobachtet wurden; N sind die zugehörigen Schwingungszahlen der Latte pro Minute.

Tabelle III.

Abstand der absorbierenden Wand von der Schwingungsquelle = 90 cm. Schlitzweite = 1 cm.

N	$\varphi = 7^0$	$\varphi = 15^0$
154	9,0	7,7
190	12,1	13,0
206	16,0	14,0
266	7,4	6,5

Die Versuche lehren, daß mit wachsendem Neigungswinkel die Größen der Druckkräfte etwas abnehmen; wird der Neigungswinkel der Wand $\varphi > 15^0$, so tritt eine merkliche Reflexion der auffallenden Wellen auf und dementsprechend werden die beobachteten Druckkräfte größer als für $\varphi = 15^0$.

C. *Die absoluten Werte der Druckkräfte* können aus der Indexverschiebung, welche auf dem Maßstabe in Millimetern abgelesen wird, abgeleitet werden, wenn wir berücksichtigen, daß die Pendellänge des Druckmessers $l = 1500$ mm, das Pendelgewicht $P = 236$ g, die Länge der absorbierenden Wand $L = 50$ cm und die Erdbeschleunigung $g = 981$ cm/sec^{-2} betragen. Es entspricht dann die Druckkraft p, welche auf 1 cm der Wand ausgeübt wird,

$$(1) \qquad p = \frac{P \cdot g \cdot d}{l \cdot L} = \frac{236 \cdot 981}{1500 \cdot 50} \cdot d = 3{,}1 \cdot d \text{ Dynes},$$

worin d die Verschiebung des Indexes in Millimetern bedeutet.

D. *Die Energie der Wellen*, welche sich auf einer Flüssigkeitsoberfläche ausbreiten wird durch die Form der Wellen-

linie und durch das Potential der Geschwindigkeiten bestimmt. Die genaue Form der Wellenlinie wurde von Lord Rayleigh[1]) gegeben. Bei unseren Versuchen waren die Amplituden im Verhältnis zu den Wellenlängen so gering, daß für die Energieberechnung die genaue Wellenform mit hinreichender Annäherung durch eine einfache Sinuskurve ersetzt werden kann[2]), wodurch die Rechnungen erheblich vereinfacht werden.

Die gesamte Energie einer Welle, welche zwischen zwei sich im Abstand von 1 cm befindlichen parallelen Ebenen, bei einer Wellenamplitude von α cm zwischen zwei Wellenbergen, deren Abstand λ cm beträgt, aufgespeichert ist, setzt sich zusammen aus:

a) der potentiellen Energie W_λ der über das Niveau gehobenen Flüssigkeitsmasse[3]):

$$W_\lambda = \tfrac{1}{4} g \,.\, \alpha^2 \,.\, \lambda, \tag{2}$$

worin g die Erdbeschleunigung ist;

b) der Differenz U_λ der Energie der Oberflächenspannung einer wellenförmig gebogenen und einer ebenen Flüssigkeitsoberfläche[4]):

$$U_\lambda = \tfrac{1}{4} \cdot \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \cdot T \cdot \alpha^2 \cdot \lambda, \tag{3}$$

worin T die Oberflächenspannung in Dynes pro Zentimeter ist;

c) der kinetischen Energie der sich bewegenden Flüssigkeitsmasse, welche im Falle einer einfachen Sinusschwingung der potentiellen Energie gleich ist[5]):

$$K_\lambda = W_\lambda + U_\lambda = \tfrac{1}{4}\left(g + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} T\right) \alpha^2 \,.\, \lambda. \tag{4}$$

Die gesamte Energie einer Welle K_λ ist demnach in *Ergs*:

$$R_\lambda = \tfrac{1}{2}\left(g + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} T\right) \alpha^2 \,.\, \lambda. \tag{5}$$

---

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) 1. p. 269. 1876.

2) Die Energieberechnung, welche unter Zugrundelegung der genauen Wellenform zur Kontrolle ausgeführt wurde, ergab ein Resultat, welches mit dem weiter unten angegebenen bis auf weniger wie 5 Proz. zusammenfällt.

3) W. Wien, „Lehrbuch der Hydrodynamik" p. 187. Leipzig 1900; H. Lamb, „Hydrodynamics" p. 378 u. 379. Cambridge 1895.

4) H. Lamb, l. c. p. 444.

5) H. Lamb, l. c. p. 379.

Bei der Schwingungszahl n pro Sekunde ist die pro Sek
auf jeden Zentimeter der Wand fallende Energiemenge

$$E = R_\lambda . n = \tfrac{1}{2}\left(g + \tfrac{4\pi^2}{\lambda^2} T\right) a^2 . v , \tag{6}$$

worin $v = n\lambda$ die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Welle
Die Flächenenergie der Wellenbewegung, d. h. die W
energie, welche auf 1 qcm der Flüssigkeitsoberfläche komm

$$Q = \frac{E}{v} = \tfrac{1}{2}\left(g + \tfrac{4\pi^2}{\lambda^2} T\right) a^2 . \tag{7}$$

In der Tab. IV sind die Messungen der Amplitude
sie mit Hilfe des Apparates (Fig. 3) in 90 cm Abstand vo
schwingenden Latte nach Entfernung der feststehenden
schwimmenden Wände ausgeführt wurden, λ die photograp
gemessenen Wellenlängen und N die zugehörigen Schwing
zahlen der Latte pro Minute, angegeben; bei Berechnun
in der letzten Kolumne dieser Tabelle angeführten Flä
energie Q ist $g = 981$ cm/sec^2, $T = 74$ Dynes/cm gesetzt wo

Tabelle IV.

N	a cm	λ cm	$\frac{4\pi^2}{\lambda^2} T$	Q
154	0,30	22,1	5,8	44,4
190	0,36	14,7	13,4	66,(
206	0,43	13,8	15,3	94,5
266	(0,34)	(8,7)	(38,5)	(60,7

Die Beobachtungen der Amplitude a bei der Schwing
zahl $N = 266$ sind unsicher, da sich auf den Wellenkäı
merkliche Querrippen bildeten, welche die Messungen betr
lich erschwerten.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß der Betrag der En
welcher durch die Kapillarkräfte der Oberfläche geliefert
klein ist gegenüber der Gravitationsenergie der angewaı
Wellen.

V. Die Versuchsresultate.

In der Tab. V sind die Ergebnisse der in 90 cm
fernung von der schwingenden Latte ausgeführten Messu
der Druckkräfte p (nach Formel (1) im absoluten Maße

rechnet) und die Flächenenergie der Wellen Q (aus Tab. IV entnommen) zusammengefaßt, wobei N wie oben die Schwingungszahlen der Latte L pro Minute ist. (Die Resultate der Messungen bei der Schwingungszahl $N = 266$ sind, wie oben erwähnt worden ist, unsicher und deshalb in der Tab. V in Klammern angeführt.)

Tabelle V.

N	p	$\frac{1}{2}Q$	$p:\frac{1}{2}Q$
154	25,8	22,2	1,16
190	38,6	33,0	1,17
206	46,3	47,2	0,98
266	21,5	(30,3)	(0,71)

Die Resultate der Tab. V lassen sich in folgender Weise zusammenfassen: Wellen, welche sich auf einer Flüssigkeitsoberfläche ausbreiten, üben auf Wände, welche die freie Wellenausbreitung hemmen, Druckkräfte aus, welche den Druckkräften der Licht- und Schallwellen analog sind. Die beobachteten Beträge der Druckkraft der Flüssigkeitswellen auf eine absorbierende (geneigte) Wand stimmen innerhalb der bei diesen Versuchen kaum zu vermeidenden erheblichen Beobachtungsfehler mit dem Werte der Hälfte der Flächenenergie überein.

Dieses Resultat steht im Einklang mit der von Lord Rayleigh gegebenen Theorie der Druckkräfte einer jeden sich ausbreitenden oszillatorischen Bewegung.

Zum Schluß erlaube ich mir, Hrn. Prof. Dr. P. Lebedew für die Anregung und die Leitung dieser Untersuchung und Hrn. Prof. Dr. A. Sokolow für die mir zur Verfügung gestellten Apparate meinen Dank auszusprechen.

Moskau, Physik. Institut d. Univ., im März 1905.

(Eingegangen 23. März 1905.)

4. *Über den Halleffekt des Wismuts bei hohen Temperaturen;*

von Heinrich Frhr. Rausch v. Traubenberg.[1])

(Hierzu Taf. I).

Erster Teil.

Einleitung.

Auf Anregung von Hrn. Prof. Wien unternahm ich eine Untersuchung über den Halleffekt des Wismuts bei hohen Temperaturen, insbesondere sollte das Verhalten beim Schmelzen genauer festgestellt werden.

Um die Übersichtlichkeit zu erleichtern, sei es gleich hier gestattet, die bei der Erscheinung des Halleffektes in Frage kommenden Größen zu bezeichnen. Allen Größen liegt das absolute elektromagnetische Maßsystem zugrunde. Der die Platte in der Längsrichtung durchfließende Strom, „der Hauptstrom", sei mit J, die an den zunächst äquipotentialen Punkten unter der Einwirkung des magnetischen Feldes auftretende Potentialdifferenz E sei als Hallsche Spannung, der durch sie in einem Leitersystem hervorgerufene Strom als Hallscher Strom bezeichnet. Die magnetische Feldstärke sei $\mathfrak{H}$. Unter λ, β und δ haben wir die Länge, Breite und Dicke (in Zentimetern) der Platte zu verstehen. R [ergibt sich aus Formel (I) zu $L^{1/2} m^{-1/2}$] sei die dem untersuchten Metall eigentümliche, von Hall als Rotationskoeffizient, Drehungsvermögen bezeichnete Größe.

Hall fand, daß diese Größe R durch die Gleichung

$$R = \frac{E\,\delta}{\mathfrak{H}\,J} \tag{I}$$

ausgedrückt werden kann. Genauere Messungen zeigen nun allerdings, daß R keine lediglich von den Eigenschaften des verwendeten Materiales abhängige Konstante ist, sondern durch Temperatur und Feldstärke wesentlich beeinflußt wird.

1) Auszug aus der Würzburger Dissertation.

Die vielen Versuche, welche im Laufe der folgenden Zeit von verschiedenen Beobachtern angestellt wurden, ließen solche Einwirkungen von Temperatur und Feldstärke erkennen. Bei den magnetischen Materialien konnte Hall eine Abnahme von R mit fallender Temperatur nachweisen, während bei den unmagnetischen Materialien ein kleines Wachsen von R mit abnehmender Temperatur zu konstatieren war.[1]) Im Gegensatz hierzu fand Leduc[2]) eine Abnahme des Hallschen Effektes bei Wismut mit sinkender Temperatur, also einen positiven Temperaturkoeffizienten für unmagnetische Materialien. Sehr sorgfältige Messungen über den Halleffekt haben v. Ettinghausen und Nernst im Jahre 1887 angestellt und dabei auch die Einflüsse von Temperatur und Feldstärke in den Rahmen ihrer Beobachtungen gezogen.[3]) Die untersuchten Platten von verschiedener Herkunft zeigten verschiedenes Verhalten hinsichtlich ihres Temperaturkoeffizienten für R. Die Platte Nr. 1 zeigte eine Abnahme von R bei Temperaturzunahme. Dieselbe Einwirkung zeigte Platte Nr. 2. Platte Nr. 3 endlich zeigte positiven Temperaturkoeffizienten und bestätigte damit die von Leduc gemachte Beobachtung. Im Jahre 1891 unternahmen Hr. Drude und Nernst[4]) eine Untersuchung, um den Einfluß der Temperatur (in sehr viel weiteren Grenzen als bisher) und des Aggregatzustandes auf den Halleffekt und die Widerstandsabnahme im Magnetfeld beim Wismut zu studieren.

Um die Entscheidung der Frage zu ermöglichen, ob das Hallsche Phänomen vorwiegend dem kristallinischen Charakter dieses Materiales zuzuschreiben ist oder nicht, versuchten die Verfasser den Halleffekt beim geschmolzenen Wismut zu messen.

Ein kleines flachgedrücktes Fläschchen diente als Behältnis für das flüssige Wismut, eingeschmolzene Platindrähte sorgten für die Stromzuführung. Es ergab sich bei 310° ein Drehungsvermögen, welches ca. nur den $^1/_{100}$ Teil des bei Zimmertemperatur vorhandenen erreichte. Das nach Abkühlung

1) Hall, Phil. Mag. **29.** p. 419—438.

2) Leduc, Compt. rend. **102.** p. 358—361. 1886.

3) A. v. Ettinghausen u. W. Nernst, Exners Repertorium **23.** 1887.

4) P. Drude u. W. Nernst, Wied. Ann. **42.** 1891.

erstarrte Wismut wurde nachher auf sein Drehungsvermögen hin untersucht und ergab folgende relative Werte:

$t = 19°$	243°	100°	14°
$e = 1{,}000$	0,23	1,23	1,16

Erstens ergibt sich aus dieser Tabelle ein positiver Temperaturkoeffizient, im Intervall 100 bis 14°. Von 100° aufwärts haben wir jedoch einen negativen Temperaturkoeffizienten für R, und zwar sinkt dieser im Intervall von 243—310°, in welches die Verflüssigung des Wismuts fällt, von gut meßbaren Werten auf annähernd Null herab.

Aus diesen Versuchen kann man nicht ersehen, ob das Gebiet der schnellen Abnahme von R entweder sehr nahe beim Schmelzpunkt liegt, oder ob diese Abnahme plötzlich mit dem Wechsel des Aggregatzustandes eintritt. „Die Entscheidung zwischen beiden letzteren Möglichkeiten dürfte erhebliches Interesse bieten, war uns zu treffen aber bisher nicht möglich," schreiben die Verfasser. Zur Lösung dieser letzteren Frage einen Beitrag zu geben, und auch im übrigen Intervall (Zimmertemperatur–Schmelzpunkt) die Beziehung zwischen Rotationskoeffizient und Temperatur durch möglichst viel zugehörige Werte festzulegen, war, wie schon bemerkt, die Aufgabe der vorliegenden Arbeit. Ob der von den Verfassern festgestellte negative Temperaturkoeffizient der Widerstandsabnahme des Wismutes im Magnetfeld und das von ihnen neu bestätigte plötzliche Sinken des spezifischen Widerstandes dieses Metalles bei seinem Schmelzen, die Abnahme des Diamagnetismus mit der Temperatur mit dem Verhalten des Halleffektes in einem näheren Zusammenhang steht, läßt sich bei dem heutigen Stande der Theorie über diesen Gegenstand noch nicht entscheiden.

Im Jahre 1895 erschienen einige Arbeiten von A. Lebret, ausgeführt im Leydener Physikalischen Laboratorium, welche sich eingehend mit der Änderung des Halleffektes mit der Temperatur beschäftigen.[1]) Lebret scheint auch der erste gewesen zu sein, welcher das Rotationsvermögen bei tiefen Temperaturen untersuchte. Die tiefen Temperaturen (— 74°)

1) A. Lebret, Com. from. the Lab. of Phys. of the Un. Leyden Nr. 19.

wurden durch Bäder von fester Kohlensäure in Alkohol, die hohen durch Bäder von Glyzerin erzielt.

Die von ihm erhaltenen Kurven lassen ein durchaus verschiedenes Verhalten der beiden Platten erkennen (vgl. auch die Kurven). Während Platte Nr. 1 sich asymptotisch einem Maximum und Minimum nähert, hat Nr. 2 ein deutliches Maximum bei ca. $-25°$ und fällt von ca. $+25°$ beinahe stetig mit steigender Temperatur ab. Von -69 bis ca. $-25°$ haben wir hier positiven Temperaturkoeffizienten.

Die Versuche von Lebret wurden später von E. van Everdingen[1]) in Leyden fortgesetzt, und zwar unter Anwendung noch viel tieferer Temperaturen.

Die Platte zeigt im ganzen Intervall negativen Temperaturkoeffizient und scheint sich R mit steigender Temperatur asymptotisch einem Grenzwert zu nähern. Der vom Verfasser bei $-182°$ C. gefundene Wert 62,2 dürfte wohl der höchste *für R beobachtete Wert sein. (Vgl. auch die Kurve.)*

In allerneuester Zeit ist noch von Zahn[2]) eine Arbeit ausgeführt worden, welche die Erforschung des Halleffektes und der mit ihm verwandten Effekte am gleichen Stücke sich zur Aufgabe macht. Autor findet für die Temperaturkoeffizienten des Drehungsvermögens beim Wismut (in dem wohl etwas zu kleinen Intervall 15—35° C. gemessen)

$\alpha = -0{,}0028$ Platte I

$\alpha = -0{,}00074$ „ II (aus dem gleichen Stück geschnitten wie Platte I).

Die Zahnsche Arbeit war besonders mit Rücksicht auf die von Hrn. P. Drude aufgestellte Elektronentheorie der Metalle[3]) unternommen worden, um einen zahlenmäßigen Vergleich zwischen den dort abgeleiteten Größen und den beobachteten zu ermöglichen. Leider war die Übereinstimmung eine sehr wenig befriedigende, überhaupt ist es jetzt nur sehr annähernd gelungen, theoretische Erwägungen über den Halleffekt selbst und die mit ihm verwandten Erscheinungen in Einklang mit den beobachteten Resultaten zu bringen. Vgl. auch die Elektronentheorie von E. Riecke.[4])

1) E. van Everdingen, Com. of. Lab. Phys. Leyden Nr. 38.
2) H. Zahn, Ann. d. Phys. 14. p. 886. 1904.
3) P. Drude, Ann. d. Phys. 1. p. 566. 1900; 3. p. 369. 1900.
4) E. Riecke, Wied. Ann. 66. p. 353 u. 548. 1898.

Die vorliegende Arbeit wurde wesentlich durch die von Hrn. Th. des Coudres eingeführte Anwendung von Wechselstrom bei Erzeugung des Halleffektes erleichtert.[1]) Das Prinzip der Anordnung ist kurz folgendes:

Ein Wechselstrom von bekannter effektiver Stromstärke J (vgl. Fig. 1) durchlaufe nacheinander die Windungen W einer Spule und die ihrem Innern befindliche Platte P. Verbinden wir sodann die beiden Elektroden a und b mit einem Galvanometer G, so zeigt dieses Gleichstrom an. Indem ja das von

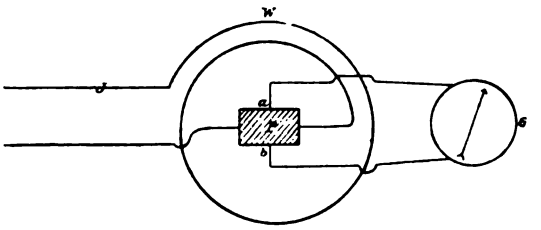


Fig. 1.

der Spule erzeugte Feld H und der Hauptstrom gleichzeitig ihren Sinn ändern, muß die in a und b auftretende Hallsche Potentialdifferenz ihre Richtung beibehalten. Wir können auch die in a und b auftretende Potentialdifferenz E etwa durch ein Normalelement kompensieren, E ist dann der zeitliche Spannungsmittelwert.

$$E = \frac{1}{T}\int_0^T e\,dt,$$

wenn T die Periode des Wechselstromes bezeichnet.

Unsere Formel (I) für den Rotationskoeffizienten R des Halleffektes würde somit völlig ihre für Gleichstrom gewonnene Form beibehalten, nur daß wir unter J und $\mathfrak{H}$ die effektiven Werte von Stromstärke und Feldstärke, unter E den Spannungsmittelwert zu verstehen haben.

Bestimmen wir nun die effektive Feldstärke in ihrer Abhängigkeit von der Stromstärke, so würde, wenn wir unter C die Feldstärke am Ort der Platte verstehen, und ein Strom von 10 Amp. die Windungen des Magneten durchfließt (um

1) Th. des Coudres, Phys. Zeitschr. 2. p. 586. 1900/01.

auf ein absolutes Maß zurückzuführen) sich die Formel für R auch schreiben lassen

$$R = \frac{E\delta}{CJ^2}.$$

Diese Formel gilt unabhängig von Frequenz und Kurvenform des Hauptstromes J. Da ich aber $\mathfrak{H} = CJ$ aus der Induktion, die das magnetische Wechselfeld $\mathfrak{H}$ in einer Spule von bekannter Windungsfläche hervorrief (vgl. p. 91), bestimmte, und in dieser Methode der Faktor n (Frequenz des Wechselstromes) eingeht, so mußte die Frequenz bei allen Versuchen konstant gleich n gehalten werden (vgl. p. 88).

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Messung der Hallschen Spannung E, nicht nur um von der Galvanometerempfindlichkeit unabhängig zu sein, sondern auch aus prinzipiellen Gründen ein Kompensationsverfahren angewendet. Nimmt man nämlich von den Rändern der Platte keinen Strom ab, so läßt sich in diesem Falle unter Annahme der Elektronenbewegung in Metallen leichter eine theoretische Behandlung des Halleffektes durchführen, und ist auch unter der Voraussetzung, daß die Hallsche Spannung nicht abfließt — in diesem Falle müssen die Strömungslinien auch im Magnetfeld zum Plattenrande parallele Gerade sein — das Problem von Drude behandelt worden.

Gegenüber der Gleichstrommethode hat nun die Wechselstrommethode folgende ganz besondere Vorteile. Es ist nicht mehr nötig, zwei bei Feldstärke Null völlig äquipotentiale Punkte a und b für die Hallelektroden abzusuchen, indem ja eine bei nicht äquipotentialer Lage von a und b ins Galvanometer laufende Stromkomponente des alternierenden Hauptstromes J auf dieses keinen Einfluß hat.

v. Ettinghausen u. Nernst, Lebret, van Everdingen und andere vermieden das Absuchen der äquipotentialen Stellen durch Kompensation (teilweise durch Abzweigen vom Hauptstrom) der in den beiden Punkten a und b bei Feldstärke Null auftretenden Spannung. Allerdings wird dieses Verfahren unter Berücksichtigung der von Lebret gefundenen Dissymmetrien des Halleffektes [1]), die offenbar teilweise ihre Ursache in Wider-

1) A. Lebret, Com. Lab. Phys. Leyden Nr. 19. 1895. Vgl. auch E. van Everdingen (über denselben Gegenstand) Com. Nr. 61—72. Supplement Nr. 2. 1900/1901.

standsänderungen des Wismuts im Magnetfelde haben, und dank der Inhomogenität der Platte für verschiedene Stellungen derselben verschiedene Werte zeigen können, sehr umständlich. Alle Widerstandsänderungen innerhalb der Platte, natürlich auch die durch Joulesche Wärme des Hauptstromes hervorgerufenen, können ja bei der Wechselstrommethode keine störenden Einflüsse auf den Hallstromkreis ausüben.

Aus diesem Grunde ist es auch möglich mit sehr viel größeren Stromstärken zu arbeiten. Gerade auch dieser Umstand macht die Methode zur Untersuchung von Materialien mit kleinem Drehungsvermögen geeignet.

Der von v. Ettinghausen u. Nernst entdeckte thermomagnetische Transversaleffekt kann ebenfalls nicht zu Störungen Anlaß geben, da ein konstanter durch die Platte fließender Wärmestrom in einem alternierenden Magnetfeld eine ebenfalls alternierende transversale Spannungsdifferenz hervorrufen muß. Nur der galvanomagnetische Transversaleffekt würde ebenso wie bei Gleichstrom auftreten können, jedoch lassen die durch die galvanomagnetische Erwärmung und Abkühlung und ungleichmäßige Erhitzung der Platte bedingten Thermoeffekte durch Anwendung von Hallelektroden von gleichem Material wie die Platte und Kommutieren des Sinnes, indem der Hauptstrom nacheinander Hallplatte und Magnet durchlaufen muß, sich bedeutend verringern.

Auf das Bedenken, ob ein im alternierenden Magnetfeld beobachteter Wert von R gleich dem im konstanten Felde gewonnenen Werte ist, es könnte sich ja eine gewisse Trägheit des Halleffektes bemerkbar machen, ist Hr. des Coudres in seiner Arbeit auf p. 588 eingegangen. Versuche mit Gleichstrom und Wechselstrom von 700 Wechseln pro Sekunde gaben völlig gleiche Werte für R.

Zweiter Teil.

A. Ausführung der Versuche.

1. Die Herstellung der Hallplatten.

Zur Untersuchung gelangte gegossenes kristallinisches Wismut. Das Material wurde von Merck in Darmstadt als

Bismuthum purissimum bezogen und bestand aus großen silberweißen kristallinischen Stücken.

Zunächst stellte ich nun aus gutem blasenfreien Spiegelglas Platten von der Größe der später verwendeten Wismutplatten her. Ihre Dicke wurde mittels Kalibers [1]) gemessen und erwiesen sich die meisten als genügend plan.

Eine solche Glasplatte (Fig. 2) wurde mit zwei umgebogenen Kupferblechen *K* versehen, welche vorher auf ihrer ganzen Länge mittels Lötkolben unter Anwendung von Lötwasser mit einer dünnen Wismutschicht bedeckt worden waren. Das Wismut haftet dabei ebensogut wie Lötzinn am Kupfer, nur muß der Kolben sehr heiß sein, da der Schmelzpunkt des Wismuts ein höherer

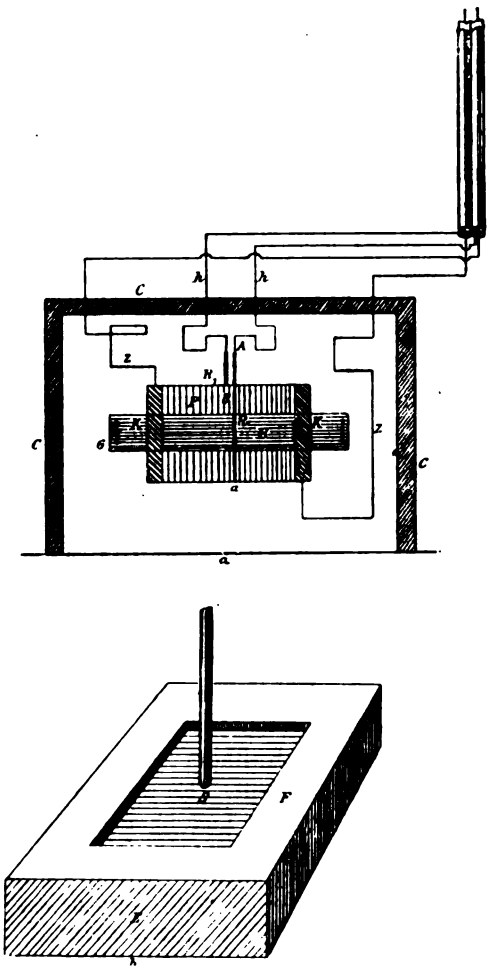


Fig. 2.

1) Wegen der großen Unsicherheit, welche bis jetzt noch trotz Anwendung der reinsten Materialien der absoluten Größe des Rotationskoeffizienten *R* anhaftet (Platten aus dem gleichen Stücke geschnitten zeigen z. B. bei Zahn die Werte $R = 5{,}80$ und 2,76), wurde von einer genaueren Bestimmung der in Formel (I) eingehenden, von der Temperatur unabhängigen, absoluten Größen abgesehen und nur für möglichste Konstanz der in die relative Messung eingehenden Faktoren geachtet.

ist als der des gewöhnlichen Lötzinns. Die so vorbereiteten Platten wurden dann sorgfältig gereinigt. Um die Platten mit einer dünnen Wismutschicht zu versehen, erwies sich nach einigem Probieren das folgende Verfahren als äußerst praktisch.

In eine außen mit Eisenblech *E* bekleidete Gipsform *F* (Fig. 2 *b*) ist eine rechteckige Vertiefung eingeschnitten, welche genau die Größe der Glasplatte hat. Auf diese Weise gelingt es, die Glasplatte möglichst gleichförmig und allmählich zu erwärmen. (Die Form wird mittels Bunsenbrenners vorsichtig erhitzt.)

Bemerkt man, daß kleine auf der Glasplatte verteilte Wismutstückchen zu schmelzen anfangen, so hat die Platte die richtige Temperatur, um einen Überguß von flüssigem Wismut, ohne ein Zerspringen befürchten zu müssen, zu vertragen. Das flüssige Wismut wird nun mittels Glasspatel gleichförmig auf der Platte verteilt und dann ein kalter Messingstempel *S* rasch daraufgedrückt. Das überschüssige Wismut fließt dadurch nach den Seiten ab und eine ziemlich dünne, einigermaßen plane Schicht bedeckt die Platte, die am Glase ebenso wie am Kupferstreifen völlig fest haftet. Das überschüssige Wismut wird nun an den Rändern mit Feile oder Laubsäge vorsichtig entfernt. Die Platte selbst wird mit immer feiner werdenden Feilen und Schmirgelleinen plan geschliffen, was man am besten dadurch erreicht, daß man die Platte beständig mittels Kalibers mißt und an den einzelnen Stellen nach Bedarf nachfeilt. Es wurden auf diese Weise drei Platten hergestellt (Nr. 1, 2 und 3), deren Wismutschichten im Mittel die folgenden Dicken hatten:

Nr. 1 = 0,0303 cm
„ 2 = 0,0242 „
„ 3 = 0,0188 „

Die so hergestellten Platten *P* mußten sich unverrückbar im Luftschlitz des Magneten befestigen lassen. Zu diesem Ende wurden sie auf einer starken Glimmerplatte *G* (Fig. 2 *a*), die zwecks größerer Stabilität mit einer Einkantung von Kupferblech *C* versehen war, mittels zwei Glimmerstreifen *B* befestigt. Die Glimmerplatte hatte eine rechteckige Aussparung, in die

die Wismutplatten gerade hineinpaßten und in welcher die beiden Bänder sie unverrückbar festhielten. Die Hauptstromzuleitungen Z wurden mehrere Male durch die Glimmerplatte durchgefädelt und dann mit Wismut an die beiden Kupferstreifen K angelötet.

Vorversuche hatten gezeigt, daß es nicht möglich war, die Hallsche Spannung direkt mittels zweier Kupferdrähte in a und b abzunehmen, da die bei der Erwärmung der Platte, vielleicht auch durch den thermomagnetischen Transversaleffekt (vgl. p. 84 und 89) auftretenden thermoelektrischen Störungen zu bedeutend wurden. Es wurden deswegen besondere Hallelektroden R und R_1 aus Wismut verfertigt und diese bis zum Punkte A geführt, und erst hier mit den Kupferdrähten h verschmolzen. Man hat so die Gewähr, daß die beiden Lötstellen zwischen Kupfer und Wismut auf einem Punkt gleicher Temperatur liegen und dadurch die entstehenden störenden thermoelektrischen Kräfte reduziert werden. Die Wismut-Hallelektroden bestanden aus dünnen Glasröhren, in welche flüssiges Wismut eingesogen worden war, an den Punkten a und b waren die aus den Röhren hervorragenden Wismutenden mit der Platte verschmolzen; durch vorsichtiges Berühren mit dem Lötkolben läßt sich dies leicht erreichen. Die Glimmerplatte G läßt sich in einem am Magneten angeschraubten Halter von oben hineinschieben. Die Zuleitungen h und Z werden durch vier Glasröhren nach oben aus dem Bade herausgeführt.

Nach Versuchen von Ettinghausen und Nernst[1]) darf das Verhältnis von Breite zur Länge ($\beta : \lambda$) der Platten nicht ganz willkürlich gewählt werden, denn im Fall einer zu breiten und kurzen Platte würde sich ein Teil der Hallschen Potentialdifferenz vermittelst der Zu- und Ableitungsstellen des Primärstromes ausgleichen.

Für Wismut fanden die Verfasser das Verhältnis $\beta/\lambda = \frac{2}{3}$ völlig ausreichend, um den vollen Effekt zu erhalten.

Bei den von mir verwendeten Platten hatte β/λ folgende Werte:

1) A. v. Ettinghausen u. W. Nernst, Exners Rep. 23. p. 97 u. p. 98. 1887.

$$\text{Nr. 1} \quad \frac{\beta}{\lambda} = \frac{1{,}95}{2{,}91},$$

$$\text{Nr. 2} \quad \frac{\beta}{\lambda} = \frac{2{,}18}{2{,}91},$$

$$\text{Nr. 3} \quad \frac{\beta}{\lambda} = \frac{1{,}81}{2{,}91}.$$

Wie man sieht, hält Platte Nr. 2 dieses Verhältnis nicht ganz ein, wie man aber unter Verwendung der Ettinghausenschen und Nernstschen Zahlen ersehen kann, würde dies den Rotationskoeffizienten um nicht ganz 3 Proz. zu klein erscheinen lassen.

2. Die Meßanordnung.

Fig. 3 zeigt uns die zur Erzeugung und Messung des Halleffektes dienenden Apparate.

Der Wechselstrom, welcher die Spulen S des Magneten E und die in seinem Luftschlitz befindliche Hallplatte P durchfließt, wurde von einem ca. 1 HP-Gleichstrom-Wechselstrom-Umformer von Siemens & Halske geliefert; M und W stellen in der Figur schematisch den Gleichstrommotor und die vierpolige Wechselstrommaschine dar. Dieselben sind durch eine Kuppelung K miteinander verbunden.

Da Schwankungen in der Tourenzahl des Motors und damit verbundene Änderungen der Frequenz des Wechselstromes sich durch die vorhandenen Vorschaltwiderstände nicht fein genug regulieren ließen, wurde eine auf einem Ringe der Kuppelung schleifende und vom Meßtisch aus mit Regulierschraube Σ einstellbare Bandbremse angewandt. Jede Änderung in der Frequenz des Wechselstromes ließ sich durch einen Hartmann-Kempfschen Frequenzmesser F erkennen.

Die Tourenzahl pro Minute der Wechselstrommaschine, welche dem Schwingen der mittleren Feder entsprach, betrug im Mittel aus 12 Beobachtungen 1223 Touren; die extremsten gemessenen Werte zeigten dabei Abweichungen von $\pm$ 1,5 Proz. von diesem Mittelwert. Die Frequenz n ergab sich hiernach zu 40,8.

Die durch Magnet und Hallplatte fließende Stromstärke wurde durch ein Hitzdrahtampèremeter J von Hartmann und Braun (Meßbereich 0—10 Amp.) gemessen und betrug im

Mittel bei den Versuchen ca. 1—3 Amp. Ein Schubrheostat σ gestattete die genauere Einstellung. Ein Hitzdrahtvoltmeter kontrollierte die Klemmspannung. Durch den Kommutator C war es möglich, den Sinn, in welchem der Wechselstrom nacheinander die Magnetspulen und die Hallplatte durchläuft, zu ändern. Ohne die Anwesenheit von störenden Thermoströmen müßte man für beide Kommutatorstellungen gleiche Werte der Hallschen Spannung E erzielen; da sich die Thermoströme jedoch trotz heftigen Rührens des Ölbades an den

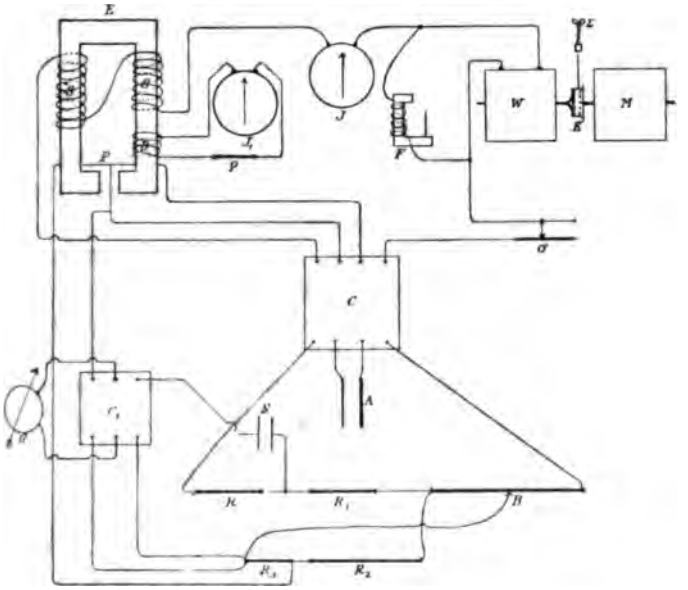


Fig. 8.

Wismutelektroden nie völlig beseitigen ließen, wurde stets der Sinn des Halleffektes kommutiert und der Mittelwert der Einstellungen genommen. In der Figur stellt uns E den Magneten dar. Dieser, von Schuckert & Co. in Nürnberg bezogen, bestand aus bestem (Lamellen-)Eisen.

Die einzelnen Stücke, aus denen er zusammengesetzt war, waren durch kräftige Messingschrauben miteinander verbunden, so daß sich jedenfalls ein guter magnetischer Schluß erzielen lassen mußte. Um ihn zu kontrollieren, befand sich auf einem

Schenkel eine Spule D in Verbindung mit einem Hitzdraht ampèremeter J_1 mit einem Meßbereich von 0—0,3 Amp., welches unter Zwischenschaltung eines geeigneten selbstinduktionsfreien Widerstandes ϱ stets den durch den Eisenkern hindurchgehenden magnetischen Fluß angab. Bei allen Versuchen wurde auf gleiche Einstellung von J_1 geachtet.

Die Erregerspulen S des Magneten bestanden aus ungeleimtem Holz und waren mit Seide umsponnenem Kupferdraht von 1,2 mm Durchmesser bewickelt. Der Eisenkern hatte einen Querschnitt von 5,1 × 3,9 mm. Der Luftschlitz eine Breite von 7 mm. Auf die Bestimmung der Feldstärke des Magneten werden wir im folgenden Paragraph noch näher zu sprechen kommen.

Die Hallsche Spannung E wurde mittels des Kompensationsverfahrens mit der Spannung eines Akkumulators A verglichen; die Spannung des letzteren wieder auf ein Westonsches Normalelement N zurückgeführt.

In der Fig. 3 bedeuten $R\,R_1\,R_2\,R_3$ Rheostatenwiderstände, B ist eine mit einem Konstantandraht versehene, 1 m lange Brücke. Der Kommutator C kommutiert gleichzeitig mit dem Sinne des Halleffektes auch den Akkumulator; der Kommutator C_1 setzt entweder zur Eichung des Akkumulators oder zur Kompensation der Hallspannung das Galvanometer G mit der Meßbrücke in Verbindung.

Da es manche Galvanometer gibt, welche auch Wechselstrom anzeigen, wurde ein Wechselstrom von derselben Frequenz, wie er auch bei der Messung des Halleffektes in Anwendung kam, und einer Stromstärke von 8.10^{-5} Amp. durch das Galvanometer geschickt. Dieser Strom hatte ungefähr dieselbe Größenordnung wie ein derivierter Strom, welcher durch eine Verschiebung der Hallelektroden um 5 mm von einer Äquipotentiallinie im Galvanometerkreise enstanden wäre. Dieser Strom übte auf das Galvanometer keinen in Betracht kommenden Einfluß aus, wie die folgenden Zahlen beweisen.

$$NP = 501$$

$$\text{Wechselstrom von } 8.10^{-5} = 502$$

Bezeichnen wir mit A die Spannung des Akkumulators, mit N die Spannung des Normalelementes in Volt, mit $R_1\,R_2\,R_3$ bekannte Rheostatenwiderstände in Ohm; mit a bez. a_1 die

Nullstellungen der Brücke in Millimetern, wenn wir entweder die Spannung des Normalelementes oder die Hallspannung mit dem Akkumulator vergleichen, so erhalten wir die nachstehende Formel für E, wenn wir unter λ den Reduktionsfaktor der Brücke (gleich Widerstand eines Millimeters in Ohm) verstehen und berücksichtigen, daß $R_2 + R_3$ groß gegen $a_1 \lambda$ ist:

$$E = \frac{N a_1 \lambda R_3}{(R_2 + R_3)(R_1 + a\lambda)}. \tag{II}$$

Der durch R_2 und R_3 gebildete Nebenschluß ist bei der Kompensation der Hallspannung erforderlich, da E nicht direkt mit A vergleichbar ist. Die in (II) eingehenden konstanten Größen hatten dabei folgende Zahlenwerte: $N = 1{,}019$ Volt; $R_1 = 26{,}02\ \Omega$; $\lambda = 0{,}00241\ \Omega$.

3. Die Bestimmung der Feldstärke im Luftschlitz des Magneten.

Die Feldstärkenbestimmung geschah mit einer Spule von bekannter Windungsfläche (Normalspule). Bringen wir eine solche Spule in ein magnetisches Feld H, so ist die in ihr induzierte Spannung gegeben durch

$$N = f \frac{dH}{dt}. \tag{III}$$

Formel (III) gilt auch für ein magnetisches Wechselfeld, wenn wir unter N und H die Momentanwerte von Spannung bez. Feldstärke verstehen.

Die effektive induzierte Spannung $\mathfrak{N}$ ist dann gegeben durch

$$\mathfrak{N} = \sqrt{\frac{1}{T}\int_0^T N^2\, dt} = f \sqrt{\frac{1}{T}\int_0^T \left(\frac{dH}{dt}\right)^2 dt}.$$

T bezeichnet die Dauer einer ganzen Periode. Die Auswertung des letzten Ausdruckes ergibt, wenn wir unter $n = 1/T$ die Frequenz des Wechselstromes verstehen und berücksichtigen, daß der Effektivwert der Feldstärke $\mathfrak{H}$ gleich dem Maximalwerte $\mathfrak{H}_0$ dividiert durch $\sqrt{2}$ ist

$$\mathfrak{N} = f \mathfrak{H} 2\pi n,$$

$$\mathfrak{H} = \frac{\mathfrak{N}}{2\pi n f}. \tag{IV}$$

Die Spule von bekannter Windungsfläche bestand aus einem rechteckigen Schiefertäfelchen von den Dimensionen Länge 4 cm, Höhe 2,7 cm, Dicke 0,35 cm. (Die Spule mußte diese kleinen Dimensionen haben, um sich genau an Stelle der Wismutplatte in den Luftspalt des Magneten bringen zu lassen). Rings um die Spule war eine Nut von rechteckigem Querschnitt eingefeilt. In dieser Nut wurde umsponnener Kupferdraht aufgewunden. Die Windungsfläche wurde durch Ausmessung mittels Kalibers bestimmt und ergab sich zu 203 qcm.

Das Schiefertäfelchen wurde ebenso wie die Wismutplatte auf einer Glimmerunterlage befestigt und ließ sich ebenfalls in den am Magnet befestigten Halter hineinschieben.

Um den Effektivwert $\mathfrak{N}$ der in der Spule induzierten Spannung zu bestimmen, schlug ich folgendes Verfahren ein.

Durch Vergleich der Stromstärken, die eine bekannte effektive Wechselstromspannung bez. die in der Spule induzierte effektive Spannung $\mathfrak{N}$ in einem Spiegeldynamometer hervorrufen, läßt sich $\mathfrak{N}$ bestimmen. Um die Messung zu vereinfachen, war die Methode so einzurichten, daß man von der Selbstinduktion, dem inneren Widerstand, Reduktionsfaktor, Unsymmetrie des Dynamometers unabhängig ist und auch Selbstinduktion und Widerstand der Normalspule nicht in die Rechnung gehen. Da nur eine Wechselstromquelle (Umformer von hoher Spannung, über 100 Volt, zur Verfügung stand, so mußte man die bekannte Wechselstromspannung durch Abzweigen von einem genügend großen Widerstand herstellen und das Dynamometer im Nebenschluß benutzen.

Es seien in der nachstehenden Fig. 4*a* R und w_1 selbst induktionsfreie Rheostatenwiderstände, R ist viel größer als w_1 (ca. 1000 : 6), von w_1 sei nach dem Dynamometer D, dem noch die im Luftschlitz des unerregten Magneten befindliche Normalspule f vorgeschaltet ist, abgezweigt; w_2 und p_2 sei der Ohmsche Widerstand bez. Selbstinduktion dieses Zweiges (Spule + Dynamometer).

V bezeichne in der Figur ein Hitzdrahtvoltmeter, welches die Spannung V an den Enden von $R + w_1$ abzulesen gestattet. ϱ endlich sei ein Widerstand, welcher nur den Zweck hat, die Klemmspannung der Maschine herabzusetzen.

Ist nun J_0 die durch R fließende effektive Stromstärke, so berechnet sich die durch den Dynamometerkreis fließende Stromstärke J_2 nach der Formel

$$J_2 = \frac{J_0 w_1}{\sqrt{(w_2 + w_1)^2 + (2 \pi n p_2)^2}} = C \sqrt{\alpha''}.$$

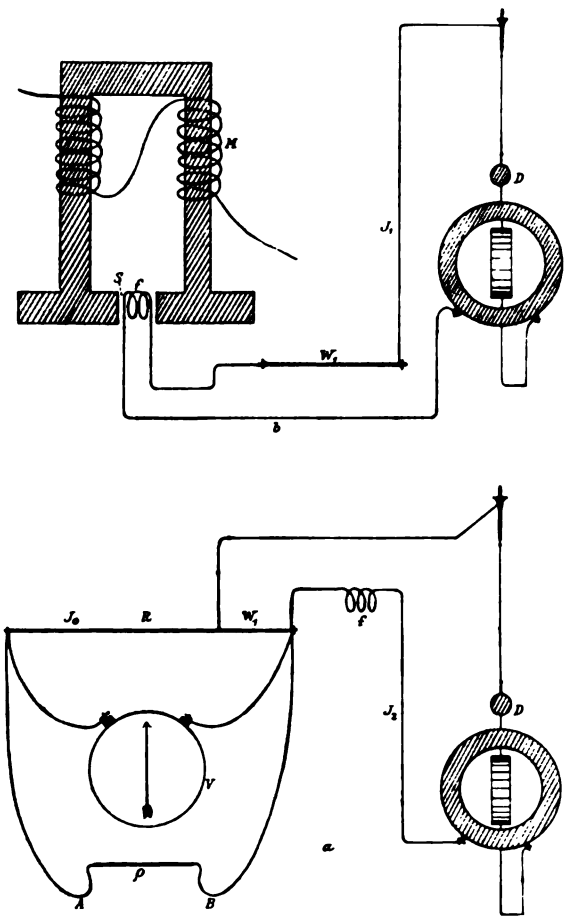


Fig. 4.

C ist der Reduktionsfaktor des Dynamometers, α'' sein Ausschlag.

Fig. 4*b* zeigt uns die Normalspule im Luftschlitz des erregten Magneten M in Verbindung mit dem Dynamometer.

w_2 und p_2 möge in diesem Fall wieder Ohmscher Widerstand und Selbstinduktion vom Dynamometer + Normalspule bedeuten; um jedoch die Methode von Widerständen, Selbstinduktion und Dynamometerkonstanten unabhängig zu machen müssen wir in diesem Falle (b) dem Dynamometer einen selbstinduktionsfreien Widerstand gleich w_1 vorschalten, dann ist die durch das Dynamometer fließende Stromstärke gegeben durch

$$J_1 = \frac{\mathfrak{N}}{\sqrt{(w_1 + w_2)^2 + (2\pi n p_2)^2}} = C\sqrt{\alpha'}.$$

Bilden wir nun den Quotienten J_1/J_2, so fällt das ganze Glied $\sqrt{(w_1 + w_2)^2 + (2\pi n p_2)^2}$ heraus und wir erhalten

$$\mathfrak{N} = \frac{\sqrt{\alpha'}}{\sqrt{\alpha''}} J_0 w_1 .$$

Man macht α' sehr nahe gleich α''.

Man könnte gegen die Methode einwenden, daß die Selbstinduktion von f im Falle (b) nicht dieselbe ist wie im Falle (a) — erregter und unerregter Magnet. Versuche jedoch hatten gezeigt, daß die Selbstinduktion der Normalspule gegen die Selbstinduktion des Dynamometers zu vernachlässigen ist.

Setzen wir den Wert von $\mathfrak{N}$ in die Formel für $\mathfrak{H}$ ein, so ergibt sich

(V) $$\mathfrak{H} = \frac{J_0 w_1}{2\pi n f} \frac{\sqrt{\alpha'}}{\sqrt{\alpha''}} .$$

Unter Benutzung der beobachteten Werte ergibt sich $\mathfrak{H}$ nach dieser Formel zu

890 abs. Einheiten.

Dieser Wert liegt der Berechnung der Größe R bei Kurve 1 und 2 zugrunde.

4. Die Erhitzungsvorrichtung der Hallplatten und die Temperaturmessung.

a) Erhitzungsvorrichtung.

Da es nicht möglich war, die Wismutplatten allein in Luftschlitz zu erhitzen, ohne stets Inkonstanz und schlechte Temperaturverteilung befürchten zu müssen, außerdem sich im 7 mm engen Luftschlitz des Magneten keine Erhitzungsvorrichtung anbringen ließ, so wurde der ganze Magnet mit Spulen auf die gewünschte höhere Temperatur durch elektrische und Gasheizung gebracht.

Als Erhitzungsflüssigkeit in dem Temperaturbade wurde Vaselinöl verwendet. Es war nämlich die Anwendung einer

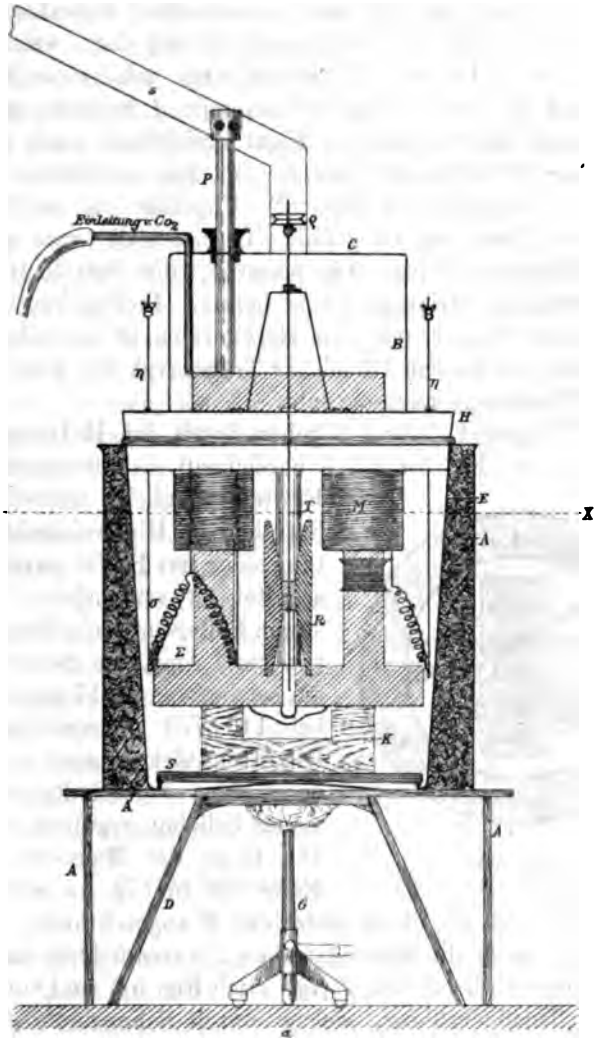


Fig. 5.

isolierenden Flüssigkeit erforderlich, weil der Erregerstrom und der Hallstrom durch nicht isolierende Flüssigkeiten stets Nebenschlüsse erhalten hätten. Das Öl erwies sich auch bei

280° als vollständig isolierend. Fig. 5 zeigt uns die gan Erhitzungsvorrichtung (*a*) im Durchschnitt und (*b*) im Que schnitt. *E* stellt in (5*a*) einen emaillierten Eisenblecheim (Höhe 33 cm, lichter Durchmesser 32 cm) dar, welcher a einem eisernen Dreifuß *D* stehend rings mit einem Wärm schutz von Asbestwolle und Asbestpappe *A* umgeben ist. D Asbestpappe ist, wie auf der Figur ersichtlich, auch um d Gasbrenner *G* fortgesetzt, um die von ihm zugeführte Wärn möglichst zusammen zu halten.[1]) Ungefähr bis zur Höhe wurde der Eimer mit Öl gefüllt. In dieses Öl ragen oben a einem Holzringe *H* (vgl. 5*b*) befestigt, die Spiralenträger der elektrischen Heizvorrichtung herein. In Fig. 5*a* sind n fünf solcher Träger mit den Heizspiralen Σ gezeichnet; waren aber im ganzen 13 solcher Träger (vgl. 5*b*) peripheris auf dem Holzringe angeschraubt.

Die Träger 1, 2 und 8 gehen durch den Holzring dur und dienen (in Fig. 5*a* mit η bezeichnet) als Stromzuführun

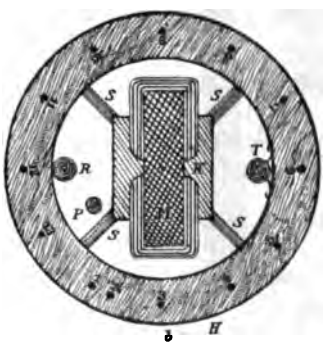


Fig. 5*b*.

Es war möglich, entweder al Spiralen in Hintereinanderschs tung oder zur Hälfte parallel g schaltet zu verwenden. Im e steren Falle wurde ein Hauptstro von ca. 5 Amp., im zweiten Fal ein solcher von ca. 17 Amp. erzi bei 110 Volt Betriebsspannun Die Stromstärke konnte außerde durch einen vorgeschalteten Wide stand beliebig reguliert werde Die Lage des Magneten *M* i Eimer ist in Fig. 5*a* ersichtlic Der Magnet ist auf einen Holzklotz *K* angeschraubt, welch seinerseits durch die Messingstreben *S* unverrückbar im Eim festgehalten wird. *R* und *T* (vgl. auch Fig. 5*b*) sind ein Flüg und ein Turbinenrührer, welche durch Schnurläufe ϱ dur zwei Gleichstrommotoren angetrieben werden. Die Turbi schafft dabei fortwährend Öl aus den unteren Schichten na oben, während *R* (in der Figur zu hoch gezeichnet, um d

1) Später erwies sich eine einfache um den Topf herumgele Asbestpappe als genügender Schutz.

Luftschlitz des Magneten erkennen zu lassen) für eine gute Durchrührung des Öles in der Nähe der Wismutplatte sorgt. Als oberer Abschluß wird auf dem Holzring eine Blechkappe *C* mit dem Abzugsrohr *s* gesetzt, welche mit entsprechenden Öffnungen versehen ist, um das Platinthermometer *P*, die Zuleitungen zum Magneten und zur Hallplatte und die Rührerachsen hindurchgehen zu lassen. Sämtliche Zuleitungen waren in Glasröhren verlegt. Da leider bei einem Vorversuch das ganze Bad zu brennen anfing, das Öl ist bei der hohen Temperatur sehr leicht entzündlich, so wurde im weiteren Verlauf der Arbeit für möglichst gute Abdichtung des Topfes gesorgt. Außerdem wurde auch stets ein Kohlensäurestrom durch ein Röhrchen über das Öl eingeleitet. Die Anwendung des Gasbrenners *G* neben der elektrischen Heizung hatte sich als praktisch erwiesen, um den schon erwähnten, neben dem Hallstrom auftretenden störenden Thermostrom zu beseitigen.

b) Temperaturmessung.

Die Messung der Temperatur geschah mittels eines Platinthermometers (auf Glimmerkreuz aufgewickelter Platindraht im Glasrohr). Das Platinthermometer in Verbindung mit einer Wheatstoneschen Brücke mit Vorschaltwiderständen wurde direkt durch bekannte Temperaturen geeicht; die bekannten Temperaturen stellte ich mir durch Bäder von Wasser, Wasserdampf, Naphthalin und Diphenylamindampf her. Die so erhaltenen zusammengehörigen Werte von Brückeneinstellung und Temperatur wurden in einer Kurve vereinigt und diese wieder zur graphischen Interpolation benutzt.

B. Die Messungen und Resultate.

a) Die Messungen.

Der Gang einer Messung gestaltete sich nun folgendermaßen. Zunächst wird der Akkumulator *A* geschlossen, um möglichst konstante Spannung anzunehmen. Hierauf werden beide Rührer in Tätigkeit gesetzt und es wird längere Zeit gerührt, bis man sicher sein kann, daß alle Teile im Bade auch wirklich die gewünschte Temperatur angenommen haben, dann die Temperatur abgelesen, die Wechselstrommaschine in Gang gesetzt, mittels der Bremse auf genau die gewünschte

Frequenz (Schwingen der mittleren Feder) eingestellt, der Schieberrheostat σ so lange verschoben, bis an der Kontrollspule D das Hitzdrahtinstrument genau die gewünschte Stromstärke anzeigt; die Hallsche Spannung für die Kommutatorstellungen (C) I, II, I kompensiert und wieder die Temperatur abgelesen.

Wie ich mich mehrfach überzeugt habe, übte der Heizstrom auf die Temperatur- und Halleffektmessung keinerlei störende Wirkung aus, so daß man zur Vermeidung zu großer Abkühlung des Bades die Heizstromleitung eingeschaltet lassen konnte. Der Strom wurde aber dann während einer Messung so schwach gestellt, daß die Temperatur während derselben annähernd konstant blieb.

Bei jeder Kurve wurden mindestens 20 Punkte aufgenommen, manche Teile in aufsteigendem und absteigendem Aste.

Bei den Kurven 1 und 2 bedeutet E den Wert der Hallschen Spannung, welche genau auf eine Stromstärke von 0,15 Amp. am Kontrollhitzdrahtampèremeter J_1, also auch auf konstanten Hauptstrom J bezogen ist. Bei den starken Schwankungen in der Betriebsspannung der Wechselstrommaschine reichte der Widerstand σ nicht immer aus, um den Hauptstrom J so konstant zu erhalten, um immer auf $J_1 = 0{,}15$ Amp. einstellen zu können. Es wurde deshalb bestimmt, um wieviel sich die Hallsche Spannung prozentisch ändert, wenn beispielsweise J_1 um einen Skalenteil von 0,15 an gerechnet steigt oder sinkt. Indem man nun auf den gewünschten Wert 0,15 interpoliert, ist E und somit auch R stets auf die gleiche Stromstärke bezogen.

Die Widerstandserhöhung der Kontrollspule D mit wachsender Temperatur mußte die Werte von E, wenn man nach wie vor auf 0,15 Amp. einstellt, zu hoch erscheinen lassen, es wurde deshalb diese Korrektion durch Vergrößerung des Vorschaltwiderstandes ϱ um einen geeigneten bekannten Wert empirisch bestimmt und bei Kurve 1 und 2 stets in Anrechnung gebracht.

Die maximalen Schwankungen des Hauptstromes betrugen ca. 3 Proz.

In den folgenden Tabellen sind nun die Werte für E, R und t in der Reihenfolge, wie sie auch beobachtet wurden, zusammengestellt.

Wie schon früher bemerkt, wurde auf den absoluten Wert der Größe R wegen der großen Unsicherheit, welche bis jetzt noch aus unbekannten Gründen derselben anhaftet, weniger Gewicht gelegt, die in Formel (I) angegebenen absoluten Größen $\delta J \mathfrak{H}$ sind deswegen auch weniger genau bestimmt (J auf ca. 5 Proz.[1]), $\mathfrak{H}$ auf ca. 2,5 Proz. und δ auf ca. 6 Proz.). Ich sorgte hauptsächlich für möglichste Konstanz derselben während der einzelnen Messung.

Berechnet wurde die Größe R nach Formel (I) bei Kurve Nr. 1 und Platte Nr. 3 unter Zugrundelegung der beobachteten Werte:

$J = 10^{-1}$ abs. Einh., $\mathfrak{H} = 890$ abs. Einh., $\delta = 0{,}0188$ cm.

Tabelle 1.

Kurve Nr. 1. Platte Nr. 3. $\mathfrak{H} = 890$ C.G.S.

Nr.	$E_{abs.}$	$R_{abs.}$	$t_{Cels.}$	Bemerkungen
1	27400	5,78	14,5	
2	19600	4,14	56,5	
3	16200	3,43	84	
4	13400	2,83	104	
5	10800	2,29	132(5)	
6	7680	1,62	119(5)	
7	5250	1,11	249	
8	5540	1,17	239	
9	6220	1,31	231	
10	5570	1,18	247	
11	5330	1,12	253	
12	5100	1,08	259	
13	4770	1,01	263	
14	5360	1,13	257	
15	5630	1,19	246(5)	
16	5610	1,19	250	
17	5280	1,12	256	
18	4790	1,01	262	
19	4630	0,98	266	
20	2990	0,63	269	
21	1960	0,41	270	Schmelzpunkt der Platte
22	1170	0,25	270	

1) Die Stromstärke ließ sich leider nicht sehr genau ablesen, weil das Meßbereich des Ampèremeters bis 10 Amp. reichte.

Punkt 20 der Kurve darf noch als sicher angenommen werden, während bei 21 und 22 das Rotationsvermögen so rapid abnimmt, daß eine sorgfältige Kompensation von E nicht mehr möglich ist, immerhin lassen 21 und 22 erkennen, daß R auch während des Schmelzens Werte hat, die von Null noch deutlich verschieden sind.

Tabelle 2.

Kurve Nr. 2. Platte Nr. 1.

$J = 10^{-1}$ abs. Einh., $\mathfrak{H} = 890$ abs. Einh., $\delta = 0{,}0308$ cm.

Nr.	$E_{abs.}$	$R_{abs.}$	$t_{Cels.}$	Bemerkungen
1	15500	5,28	14,5	
2	15500	5,28	14,5	
3	12500	4,26	41,5	
4	10100	3,44	67,0	
5	8930	3,04	83,0	
6	7540	2,57	104	
7	6230	2,12	125	
8	4170	1,42	189	
9	3640	1,24	212(5)	
10	3460	1,18	223	
11	3260	1,11	239	
12	3090	1,05	249	
13	3060	1,04	255	
14	2860	0,97	259	
15	2980	1,02	259(5)	
16	2860	0,97	263	
17	2780	0,95	267	
18	2430	0,83	269	
19 20	2250	0,77	270	Schmelzpunkt der Platte

Bei dieser Kurve sind Messung 19 und 20 (sie ergaben bei konstanter Temperatur denselben Wert für R) noch als sicher anzusehen. Leider schmolz eine der Hallelektroden zuerst ab, so daß sich die ganz kleinen Werte von R wie bei Kurve Nr. 1 (Messung 21 und 22) nicht mehr beobachten ließen.

b) Vergleich der gefundenen Kurven untereinander und mit den von anderen Beobachtern gefundenen Resultaten.

Die zugehörigen Werte von R und t findet man in den auf der beigefügten Tafel befindlichen Kurven vereinigt. Um die Kurven nicht zu flach erscheinen zu lassen, multiplizierte ich die Werte von R mit 50.

Bei Platte Nr. 3 (Kurve Nr. 1, Tafel *A*) wurde das Drehungsvermögen zunächst mit steigender Temperatur bis 263° verfolgt, dann ließ ich wieder bis 247° abkühlen, um schließlich unter stets steigender Temperatur die Platte durchzuschmelzen.

Platte Nr. 1 (Kurve Nr. 2, Tafel *A*) wurde nur bei ansteigender Temperatur untersucht.

Bei genau 270° waren alle meine Platten geschmolzen, bei Kurve 1 (sie endet bei Punkt *a*) ließen sich noch sehr kleine Werte von R wenigstens der Größenanordnung nach beobachten; der kleinste Wert bei Kurve 2 liegt bei *b*, hier schmolz, wie schon bemerkt, leider zuerst eine Hallelektrode, so daß weitere Beobachtungen von R nicht mehr möglich waren; immerhin tritt der sehr deutliche Abfall von R in die Nähe des Schmelzpunktes zutage.

Wie man sieht, sind bei Kurve Nr. 1 und 2 die Abweichungen der einzelnen Messungen recht gering (maximale Abweichung vom Mittelwert bei hoher Temperatur ca. 5 Proz.).

Wahrscheinlich müßte sich theoretisch ein scharfer Knick beim Schmelzpunkt folgern lassen, da ja beim Schmelzpunkt eine kristallinische Substanz plötzlich in die amorphe Modifikation übergeht (vorausgesetzt natürlich, daß die Größe des Drehungsvermögens von der Metallstruktur beeinflußt wird). Praktisch jedoch erfolgt das Schmelzen eines ausgedehnten Körpers nie völlig gleichzeitig auf allen seinen Teilen, was dann ein allmählicheres Heruntergehen von R in der Nähe des Schmelzpunktes zur Folge hätte. Da außerdem noch nicht genügend festgestellt ist, inwieweit ganz geringe (der chemischen Analyse nicht mehr zugängliche) Verunreinigungen des Materials die Größe von R modifizieren (offenbar weit mehr wie beim elektrischen Widerstande), so wäre es auch denkbar, das Fehlen eines scharfen Knickes dem Einflusse solcher Verunreinigungen zuzuschreiben, immerhin geht aus den vorliegenden Kurven deutlich hervor, daß die Abnahme von R an der Stelle des

Schmelzpunktes selbst eine außerordentlich viel stärkere ist, wie dicht davor.

Gehen wir nun daran, die von mir gefundenen Resultate mit denen anderer Beobachter an Hand der Kurventafel *B*[1]) zu vergleichen.

Kurve 1, 2 und 3[2]) sind die von mir beobachteten Kurven (Kurve 3 stellt allerdings nur ihren vermeintlichen Lauf dar). Kurve 4 und 5 wurden von Lebret für Wismutplatten erhalten (vgl. Einleitung). Kurve 4 schließt sich besonders im höheren Intervall ziemlich gut meinen Beobachtungen an. Kurve 5 zeigt jedoch schon deutliche Abweichung, besonders das Maximum bei ca. -30^0 ist sehr eigentümlich; die Platte hat, wie schon erwähnt, zunächst positiven, dann negativen Temperaturkoeffizienten, auch nähert sie sich im Gegensatz mit Kurve 4, die offenbar asymptotisch einem Grenzwerte zustrebt, weit schneller dem Nullwerden von *R*.

Kurve 6 stellt die von van Everdingen gefundene Abhängigkeit zwischen Rotationsvermögen und Temperatur dar, sie schließt sich im untersuchten Intervall gut meinen Beobachtungen an; auch läßt sie bis -180^0 noch kein Maximum erkennen.

Kurve 7 zeigt uns das Rotationsvermögen der von v. Ettinghausen und Nernst untersuchten Wismutplatte Nr. 2 unter dem Einfluß der Temperatur. Allerdings ist das Temperaturintervall 100^0 wohl etwas zu klein gewählt.

---

1) Die Kurven der Tafel *B* stammen von nachstehenden Autoren:

1 Kurve Nr. 1
2 „ Nr. 2 } von Traubenberg.
3 „ Nr. 3
Ord.-R. × 50 Absz. Temp. in Cels.-Graden.

4 Kurve
5 „ } von Lebret { Platte I. „ II.
Ord.-R. × 220 Absz. Temp. in Cels.-Graden.

6 Kurve von Everdingen.
Ord.-R. × 10 Absz. Temp. in Cels. Graden.

7 Kurve von Ettinghausen u. Nernst, Platte II.
Ord.-R. × 25 Absz. Temp. in Cels.-Graden.

8 Verbindung der von Drude u. Nernst gefundenen Zahlen.
Ord. = 200 × einem relativen Maß für *R*.

2) Kurve 3 stellt nur einen Vorversuch dar, der wegen seines etwas abweichenden Verhaltens in der Nähe des Schmelzpunktes in die Kurventafel *B* aufgenommen wurde.

Der Linienzug 8 endlich verbindet die von Drude und Nernst gefundenen Zahlen, welche sie bei dem erstarrten, auch flüssig untersuchten Wismut erhalten hatten. Auch hier wieder bis $+100^0$ zunächst positiver, dann negativer Temperaturkoeffizient.

Leider sind die Theorien, die sich mit dem Hallschen Phänomen beschäftigen, bis jetzt noch, wie schon erwähnt, zu keinem befriedigenden Abschlusse gebracht worden, es ist deshalb in der vorliegenden Arbeit auch darauf verzichtet worden, die gefundenen Resultate irgendwie theoretisch zu deuten.

Fassen wir zum Schluß die experimentellen Ergebnisse der Arbeit nochmals kurz zusammen:

1. Es wird der Halleffekt beim Wismut in seiner Abhängigkeit von der Temperatur im Intervall Zimmertemperatur-Schmelzpunkt an drei verschiedenen Platten untersucht.

2. Es wird dabei zum ersten Male die von Hrn. Th. des Coudres ausgearbeitete Methode, das Hallsche Phänomen mittels Wechselstrom zu erzeugen, angewendet und hat sich dieselbe, um das in der Arbeit verfolgte Ziel durchzuführen, als in hohem Maße zweckmäßig erwiesen.

3. Alle drei Platten zeigen im ganzen untersuchten Intervall negativen Temperaturkoeffizienten des Drehungsvermögens.

4. Es zeigt sich an zwei Platten, daß das Rotationsvermögen des Wismuts mit steigender Temperatur zunächst rasch bis etwa 150^0, dann langsamer abnimmt, von etwa 260^0 an wieder schneller und am Schmelzpunkt 270^0 rapid sinkt. Bei einer dritten Platte (Vorversuch) zeigt sich schon bei 260^0 ein rapides Sinken von R, welches bis 267^0 wieder allmählicher wird und dann beim Schmelzpunkt 270^0 wieder eintritt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Prof. Dr. Wien für die Anregung und das überaus freundliche Interesse, das er stets meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen allerwärmsten Dank auszusprechen. Auch Hrn. Privatdozenten Dr. Harms möchte ich noch für manchen guten Rat danken.

(Eingegangen 26. März 1905.)

5. *Versuche über Blondlots „Emission pesante"; von Rudolf F. Pozděna.*

Im Verlaufe des Jahres 1904 veröffentlichte der französische Physiker M. R. Blondlot in den „Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences"[1]) eine Reihe von Beiträgen über eine von ihm entdeckte Erscheinung, die an einigen Körpern zu konstatieren sei, und welche er mit dem Namen „Émission pesante" bezeichnet. Bei derselben handelt es sich um ein ganz gleiches Verhalten einer lumineszenten Lichtquelle — z. B. des Calciumsulfids — wie bei Einwirkung der gleichfalls von ihm entdeckten, noch keineswegs allgemein als existierend anerkannten *N*-Strahlen. Ein solches Präparat soll nämlich die Eigenschaft aufweisen, stärker aufzuleuchten, wenn es von den Strahlen der „Émission pesante" getroffen wird. Blondlot hat aber nicht bloß jenes Aufleuchten konstatiert, sondern auch eine Anzahl Experimente ausgeführt, welche ihn auf ganz bestimmte, darunter auch magnetische Eigenschaften der „Émission pesante" geführt haben, welche in den unten zitierten Abhandlungen auch angegeben und beschrieben sind.

Angeregt und unterstützt durch Ratschläge von Seite des Hrn. k. k. Regierungsrates W. Marek hat nun der Verfasser eine Anzahl Versuche angestellt, welche keineswegs die Richtigkeit des Ergebnisses der verschiedenen Experimente Blondlots prüfen, *sondern einfach darüber Klarheit verschaffen sollten, ob es auf Richtigkeit beruhe, daß ein Beobachter wirklich und ohne Beihilfe einer gewissen Autosuggestion dann und nur dann ein*

1) M. R. Blondlot, Compt. rend. **138.** p. 1473 u. p. 1676. 1904; **139.** p. 22. 1905. Bezüglich desselben Gegenstandes außer dem in derselben Zeitschrift vgl. M. J. Meyer, Compt. rend. **139.** p. 320. 1905. Endlich bezüglich der *N*-Strahlen und „analoger Wirkungen" vgl. M. R. Blondlot, Compt. rend. **139.** p. 114. 1905 und M. E. Bichat, Compt. rend. **139.** p. 254. 1905.

Stärker aufleuchten eines lumineszenten Präparates beobachtet, wenn dieses Präparat der „Émission pesante" ausgesetzt ist.

Hr. Blondlot benutzte nach seinen Angaben in den zitierten Artikeln eine Silbermünze — ein Zweifrankstück.[1]) Statt dieser könne man, seiner Angabe nach, auch anderes Material, z. B. Kupfer, Zink, Blei, nassen Karton[3]) etc. verwenden. Andere Materialien, z. B. Gold, Platin, Glas, trockener Karton etc. erzeugen keine Wirkung.[2]) Eine merkwürdige Eigenschaft zeigt sich speziell am Blei. Nach Hrn. Blondlots Angabe[3]) sendet frisch geputztes Blei die „Émission pesante" aus, während ein durch langes Lagern an der Luft matt gewordenes Blei inaktiv ist.

Ich habe zu meinen Versuchen, deren Zweck in obigem bereits dargelegt wurde, einen Silbergulden[4]) als Aussendungsquelle der „Émission pesante" verwendet. Um vollständig von subjektiven Momenten, die eventuell durch die manuellen Verrichtungen bei dem Experiment eine Rolle spielen könnten, unabhängig zu werden, wurde die im folgenden dargelegte Experimentiermethode gewählt.

In einer Kammer, die absolut lichtlos, aus Ziegelmauerwerk ohne jedes Fenster bestehend, ihren einzigen Eingang durch eine Türe von einer Dunkelkammer für photographische Zwecke hat, wurden in Tischhöhe an den zwei gegenüberliegenden Seiten zwei Leisten angenagelt, über welche ein langes, mit Packpapier überzogenes Brett gelegt wurde. Dieses Brett wurde an die Leisten nicht befestigt, um es in der Längsrichtung derselben verschieben zu können.

In der Höhe von 2 m über dem Fußboden wurden analog zu den zwei in Tischhöhe befindlichen Holzleisten ebenfalls zwei solche angebracht, auf welchen sich ein dem ersten mit Papier überzogenen Brett vollkommen gleiches, jedoch nicht überzogenes Brett verschieben ließ.

Dieses letztere wurde mit einem mittels Bleistift gezogenen Quadratnetze von 5 cm Seitenlänge der einzelnen Quadrate überzogen. In jedem Eckpunkt dieser Quadrate

1) Auch ein Fünffrankstück.
2) Vgl. M. R. Blondlot, Compt. rend. 138. p. 1474. 1904.
3) Vgl. M. R. Blondlot, Compt. rend. 139. p. 22. u. 23. 1905.
4) Durchmesser: 29,0 mm, Dicke: 1,8 mm.

wurde ein Häkchen zur Aufhängung der in dem folgenden beschriebenen Vorrichtung angebracht.

Diese Vorrichtung bestand aus einem quadratischen Brettstückchen aus trockenem Holze von 10 cm Seitenlänge und 2 cm Dicke. In der Mitte dieses quadratischen Brettchens *B* (vgl. Fig. 1) befand sich ein kreisrundes Loch von 4 cm Durchmesser. In dieses Loch wurde mittels einer dreiarmigen Messingdrahtklammer *K* der Silbergulden *S* hineingehängt. Auf der Unterseite des Brettchens wurde ein löffelförmiger Bleischieber *L* aus einem 4 mm starken, sehr bedeutend matten Bleiblech, um eine Schraube *s* drehbar, angebracht. Gleichfalls an der Unterseite des quadratischen Brettchens *B* befinden sich auch die beiden Grenzschrauben g_1 und g_2, welche dazu dienen, damit im Finsteren der Bleilöffel *L* verstellt werden kann, so daß einmal die kreisrunde Bohrung im Brettchen sicher völlig geschlossen ist, und das andere Mal, beim Anliegen des Bleilöffels *L* an der Grenzschraube g_2, dieselbe ganz geöffnet erscheint. Beide Schrauben g_1 und g_2 wurden — wie auch aus der Fig. 1 ersichtlich ist — an ihrem aus dem Holze des Brettchens ragenden Teil mit Wolle umwickelt, um den Anschlag vollständig unhörbar zu machen. Auch der Schieber (Bleilöffel) mußte sich natürlich vollständig unhörbar bewegen.

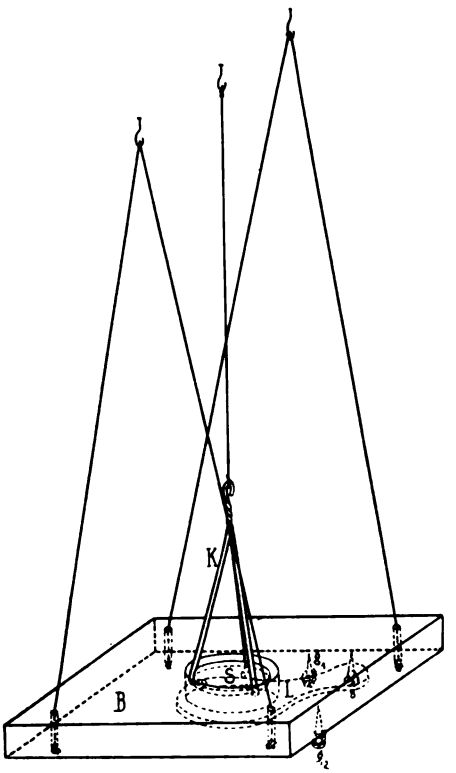


Fig. 1.

Endlich wurden Brettchen und Münze mittels Faden an den Häkchen des oberen der beiden Bretter aufgehängt und es konnten natürlich bei der großen Anzahl der Häkchen die Stellungen bez. die Aufhängepunkte vielfach geändert werden. Da überdies das obere Brett mit den Häkchen noch in der Richtung längs der Leisten an den Mauern, auf welchen es verschoben werden konnte, verrückbar war, so war hiermit die Möglichkeit einer sehr mannigfachen Aufhängung der in Fig. 1 dargestellten Vorrichtung bezüglich des Aufhängeortes als auch des Abstandes von der gleich zu besprechenden Zeichenfläche gegeben.

Als Zeichenfläche wurde ein auf dem in Tischhöhe auf Leisten verschiebbaren Brett aufgelegtes, gleichfalls noch verrückbares Reißbrett gewählt. Auch dieses Reißbrett wurde aus einem später angegebenen Grunde ganz mit Packpapier überzogen und auf dieses erst ein Blatt Zeichenpapier (es wurde graues Naturpapier gewählt) mit Heftnägeln aufgespannt. Die Seiten dieses rechteckigen Blattes Naturzeichenpapieres wurden halbiert und die Halbierungspunkte mittels Tuschlinien verbunden. Dadurch ergab sich der Mittelpunkt der Zeichenpapierfläche. Die Linien dienten als Koordinaten und wurden mit den Ziffern 01, 02, 03, 04 bezeichnet. Um den Mittelpunkt dieser Zeichenfläche wurde ein roter Kreis von genau der Größe gezogen, wie sie die Fläche des Guldenstückes beträgt. Wurde die in Fig. 1 dargestellte Vorrichtung an einer Stelle des oberen Brettes angebracht, so wurde, ehe noch die Münze aufgehängt wurde, bei offenem Schieber mittels eines Lotes der Mittelpunkt der Zeichenfläche genau vertikal unter den Aufhängepunkt der Münze gebracht. Nach einer gewissen Anzahl von Versuchen (5 oder 10, höchstens 15) wurde mittels des Lotes kontrolliert, ob sich bei der Manipulation im völlig dunklen Raum die Lage des Mittelpunktes genau unter dem Aufhängepunkt der Münze nicht verschoben hatte, wie dies durch einen etwaigen Stoß hätte vorkommen können.

Auf einem solchen Blatte Naturzeichenpapier wurden je 50 Punkte verzeichnet. Es wurden zwei verschiedene Formate des Zeichenpapieres verwendet. Die in dem beiliegenden Beobachtungsjournal verzeichneten Punkte 1 bis inkl. 50 und 100 bis inkl. 150 befinden sich auf je einem Bogen Natur-

zeichenpapier vom Formate: 37 cm Breite und 32 cm Höhe. Die Punkte 101 bis inkl. 100 auf einem solchen Bogen vom Formate: 66 cm Breite und 50 cm Höhe. Bei gegebenen Bedingungen, d. h. bei bestimmter bez. beschränkter Größe des Versuchsraumes und bestimmter Reißbrettgröße ist die Wahl der Größe des Zeichenblattes zur Erreichung des vorher skizzierten Zweckes nicht ganz einerlei, wie ich später begründen werde. Die kleineren Zeichenblätter haben sich bei meinen Versuchen, d. h. für die Bedingungen, unter denen ich arbeitete, als zweckmäßiger erwiesen als die größeren Blätter.

Endlich mag noch erwähnt werden, in welcher Weise die Notierung der 150 Versuchsergebnisse erfolgte. Das lumineszente Präparat wurde an einem einer kleinen Schaufel ähnlichen Kartonstreifen befestigt. Es wurde das Pulver mit ca. 1 proz. Kollodium zu einem dünnen Teig angerührt, und der Löffel oder das Schaufelchen, welches in Fig. 2 dargestellt ist, zuerst mit der dünnen Kollodiumlösung an seinem schaufelförmigen Ende förmlich getränkt und dann erst in den Teig des Gemisches Kollodium und lumineszentes Präparat getaucht. Ich erwähne den Vorgang der Herrichtung des Präparates ausdrücklich deshalb, weil Hr. Blondlot allerdings kurz angibt, er habe gleichfalls Calciumsulfid mit Kollodium auf Karton befestigt [1]), jedoch nirgends genauer angibt, wie er dies gemacht hat. Ich habe bei meinen Versuchen erst diesbezüglich Lehrgeld zahlen müssen. Ich nahm anfangs 5 proz. Kollodium, bestrich das Ende des Kartonstreifens und tauchte dann denselben in noch feuchtem Zustand in das lumineszente Präparat mit der Hoffnung, das Pulver würde an dem Kollodium kleben bleiben und mit demselben dann auf dem Schaufelchen festtrocknen. Beim Trocknen schälte sich jedoch die entstehende Kollodiumhaut des hochprozentigen Kollodiums samt dem Präparate von selbst wieder ab. Als bei dem zweiten Versuche ca. 1 proz. Kollodium verwendet wurde und das bestrichene breite Ende des Kartonschaufelchens abermals wieder in das Pulver des Präparates eingetaucht wurde, blieb wohl das

Fig. 2.

1) M. R. Blondlot, Compt. rend. 138. p. 1473. 1904.

Kollodiumhäutchen an dem Karton beim Trocknen fest haften, aber das Haften der Teilchen des Pulvers des Leuchtpräparates war so gering, daß beim Streifen des Präparates über das Zeichenpapier sich dieses Pulver abstreifte und leuchtende Streifen zurückließ, die den Versuch derart störten, daß er abgebrochen werden mußte. Erst nachdem in der zuerst angegebenen Weise verfahren wurde, konnte ein allen Anforderungen entsprechendes Präparat hergestellt werden. Dieses Ergebnis möge nur deshalb veröffentlicht werden, um allen jenen, die in Zukunft mit derartigen Präparaten operieren, den Ärger des mehrmaligen Probierens zu ersparen.

Die Verbreiterung des Kartonschaufelchens bei den von mir angestellten Versuchen hatte eine Höhe und Breite von 8 mm. In der Mitte derselben war eine runde Öffnung von 1 mm Durchmesser. Der Stiel des Schaufelchens war 25 cm lang, 3 mm breit. Es wurde ein 8 facher grauer Karton verwendet. Das breite Ende des Schaufelchens wurde so weit, wie es in Fig. 2 die schraffierte Fläche angibt, in den Teig aus 1 proz. Kollodium und dem Pulver des lumineszenten Präparates eingetaucht.

Die Aufnotierung der Versuchsdaten erfolgte gleichfalls im Finstern. Zu diesem Zwecke wurde ein Holzbrettchen von 30 cm Länge, 15 cm Breite und 1 cm Dicke an beiden Längsseiten mit einem 1 mm starken, 1 cm breiten Kartonstreifen versehen. Am oberen und unteren schmalen Ende des Brettchens kam über diese Kartonstreifen ein gleichbreiter und gleichdicker Streifen querüber befestigt, so daß sich unter diesen Querstreifen und zwischen den Längsstreifen ein Stück Papier von 13 cm Breite wie in einer Führung verschieben ließ. Parallel zu dem obersten Querstreifen, in 1 cm Abstand von demselben, wurde ein zweiter gleicher Streifen quer über die beiden Führungsstreifen befestigt. In dem nunmehr so entstandenen 1 cm breiten Zwischenraum, der sich im Finstern leicht fühlen und somit finden ließ, wurde die Notiz gemacht. Das zwischen den Kartonstreifen verschiebbare Notizblatt wurde am oberen Ende immer umgebogen und nach Eintragung der Notiz dadurch, daß der Bug immer um die Dicke des Brettchens verschoben wurde, eine neue Stelle des Notizblattes zur Eintragung zwischen die Parallelquerstreifen vorgerückt.

Mit den bis jetzt geschilderten Ausrüstungen konnte an die Vornahme des Versuches geschritten werden. In erster Linie war es für mich von Interesse, zu konstatieren, ob ich überhaupt die Erscheinung des Stärkeraufleuchtens des lumineszenten Präparates unter gewissen Bedingungen beobachtete. Zu diesem Zwecke wurden von mir sowie von drei Gehilfen, welche ich zu den Versuchen heranzog, durch einige Tage Übungen unternommen, ob sich ein solches Aufleuchten konstatieren ließ. Es wurde die Münze bei offenem Schieber aufgehängt und ein Präparat im Dunkeln auf dem Reißbrett so lange verschoben (von jedem selbst), bis es aufzuleuchten schien. Die Beobachtung des Präparates erfolgte ganz der Vorschrift Blondlots entsprechend so, daß das Präparat „so senkrecht als möglich" beobachtet wird.[1]) Mit diesem „so senkrecht als möglich" Beobachten hat es seine nicht geringen Schwierigkeiten. Man muß sich nämlich hüten, mit dem Kopf in eventuelle Berührung mit dem Aufhängefaden zu kommen. Durch diese Berührung ist sofort eine ganz beträchtliche Orientierung ermöglicht. Auch kann die ganze Erscheinung dadurch fraglich werden, da die aufgehängte Münze ins Schwanken kommt und dieses erst beruhigt werden muß. Berührt man aber die Münze, so ist abermals die leichte Orientierung da, und man stellt mit bemerkenswerter Sicherheit das Präparat vertikal unter die Münze und hierbei tritt dann die schon eingangs bemerkte Autosuggestion ein; *man bildet sich sicher ein, das Präparat aufleuchten gesehen zu haben.* Diese Tatsache war für mich höchst interessant zu konstatieren. Ich nahm, nachdem ich Kenntnis von ihr hatte, an, nur ich sei dieser merkwürdigen Orientierungsfähigkeit und dieser unüberwindlichen Autosuggestion unterworfen. Allein es stellte sich die völlig gleiche Erscheinung bei diesen Übungen auch bei meinen drei Gehilfen ein. Auch sie fanden, ob sie die Münze nun oder deren Aufhängungsfaden nur mit dem Kopfe berührten, oder ob sie deren Schwankungen mit der Hand beruhigten, mit unglaublicher Sicherheit im Finstern den Ort vertikal unter der Münze, und auch sie konnten sich des Eindruckes nicht erwehren oder vielmehr sie glaubten ebenfalls nach einiger

1) Vgl. M. R. Blondlot, Compt. rend. 138. p. 1478 Fußnote.

Übung das Präparat aufleuchten zu sehen. Hr. A. Broca erklärt die Beobachtung der *N*-Strahlen, welche sich ja auch durch das Aufleuchten lumineszenter Präparate kund tun, als eine „extrem delikate".[1]) Er behauptet, sechs Wochen gebraucht zu haben, ehe er die Erscheinung bemerken konnte. Ich habe deshalb diese Vorübungen zur Beobachtung der Erscheinung so lange fortgesetzt, bis ich sicher glaubte, das Aufleuchten immer konstatieren zu können. Beobachtet man das Präparat unter zu starker Neigung, d. h. nahezu senkrecht, so stellt sich auch noch der kolossale Übelstand heraus, daß, wenn die Sehstrahlrichtung direkt die Münze trifft, das Präparat natürlich abgedeckt erscheint (durch die Münze) und somit verschwindet. Geschieht dies einigemal, so hat man hierdurch wieder eine Orientierung, wo sich die Münze befindet, und stellt dann wieder mit ganz bedeutender Sicherheit unter die Münze ein. Wenn, wie anfangs erwähnt, der Aufhängepunkt der Münze auf den Mittelpunkt der Zeichenfläche eingelotet wurde, und man orientiert eigenhändig das Präparat auf den Ort senkrecht unter der Münze (nach Hrn. Blondlots Angabe ist die Aussendung der „Émission pesante" senkrecht auf der aussendenden Fläche); somit: Hängt die Münze also wie bei all meinen Versuchen horizontal, so kann das Präparat nur vertikal unter der Münze aufleuchten.[2]) Luftströmungen, welche nach Hrn. Blondlot die „Émission pesante" ablenken sollen, wurden stets sorgfältig vermieden[3]), wobei bekannt ist — wie eingangs erklärt —, daß die Anordnung so getroffen ist, daß sich die Münze über dem Mittelpunkt des Zeichenblattes befinden muß, dann tritt bei diesen Versuchen wieder jene verblüffende Orientierungsfähigkeit ein, wenn man einigemal den Rand der Zeichenfläche zufällig mit der Hand berührt hat, man stellt mit unglaublicher Sicherheit auf die Mitte des Zeichenblattes ein, und die Einbildung tut dann das übrige, und man glaubt gerade dort das Präparat aufleuchten zu sehen.

1) Vgl. A. Broca, The american Journal of Science **19**. p. 195. 1905. 1°. The N-rays.

2) Vgl. M. R. Blondlot, Compt. rend. **138**. p. 1473, 1474 u. 1676. 1904.

3) l. c. p. 1678.

Über diese merkwürdige und verblüffende Orientierungsfähigkeit, welche den ganzen Zweck des Versuches illusorisch zu machen imstande ist, und welcher die Autosuggestion bei allen von mir verwendeten Personen ebenso wie bei mir unfehlbar folgte, möchte ich noch einige Worte äußern. Ich habe erwähnt, daß Unterlage (verschiebbares Brett in Tischhöhe) sowie Zeichenbrett mit Packpapier bespannt wurden, ehe auf letzteres das Zeichenblatt geheftet wurde. Dies hat folgenden Grund. Sowie es bekannt ist, daß bei Blinden sämtliche übrigen Sinne viel feiner sind als bei normalen Menschen, ebenso ergibt es sich, daß sich die Feinheit der Sinne beim sehenden Menschen steigert, sobald er ins völlig Dunkle kommt, also nicht sieht. Ich habe anfangs, wenn ich so sagen darf, den Raum von einer zweiten Person mittels des lumineszenten Präparates abstreifen lassen, um jenen Punkt zu finden, wo das Präparat stärker aufleuchtet, ohne daß das Auflagebrett und das Zeichenbrett mit Packpapier bespannt war. Der Gehilfe erhielt den Auftrag, an irgend einer Stelle des oberen Brettes, welches vorerst von ihm ganz nach seinem Belieben verschoben worden war, die in Fig. 1 dargestellte Vorrichtung aufzuhängen und darunter das Zeichenblatt einzuloten. Dies geschah in meiner Abwesenheit. Ich hatte also keine Ahnung, wo die Vorrichtung hängt und wo das Zeichenblatt sich befindet. Ich betrat den Raum im völlig Finstern. Ganz in der Nähe des Auflagebrettes in Tischhöhe war eine Querlatte in dem Raume fest angebracht, die erlaubte, sich demselben im Dunkeln zu nähern, ohne anzustoßen und es hierbei zu verrücken, wodurch die Einsenkelung illusorisch geworden wäre. Auch war dadurch, daß hinter der festen Querlatte das Auflegebrett doch noch auf den Auflagerlatten verschoben werden konnte und hiermit dessen Stellung veränderlich war, eine Vermutung, wo sich bei einer speziellen Gruppe Beobachtungen das die „Émission pesante" aussendende Geldstück bez. die Aufhängevorrichtung und das Brett mit dem Zeichenpapier, auf welchem die Aufzeichnung der beobachteten Punkte erfolgte, vollständig ausgeschlossen.

Es wurde erwähnt, daß sowohl das Auflegebrett als auch das Reißbrett mit Packpapier bespannt werden mußten, ehe auf das letztere das Zeichenpapier kam. Es zeigte sich näm-

lich, daß das Gehör im Finstern so fein war, daß der Unterschied des Raschelns des über das Papier oder außerhalb desselben über das Holz gleitenden Schaufelchens mit dem Präparat, wenn es der Gehilfe herumführte, um den Raum abzusuchen, deutlich erkennbar war. Und abermals trat nur dann, wenn man sich bewußt war, das Präparat befinde sich auf dem Zeichenpapier, das Bewußtsein des intensivsten Aufleuchtens ein. Erst als alles und noch dazu mit ähnlich rauhem Papier belegt war, verschwand diese Art Orientierung. Dieselbe ging so weit, daß, als nur das Zeichenpapier auf dem Brette befindlich war, bei gleichmäßigem langsamen Überfahren desselben nach mehreren Richtungen, wobei einigemal der Rand des Zeichenpapieres überschritten wurde, eine Art Schätzung der Mitte eintrat, und dort schien auch das Aufleuchten stattzufinden.

Ja noch mehr. Das von mir benutzte Reißbrett hatte das Format des größeren der drei benützten Bogen Zeichenpapier. Wenn der Gehilfe nun, trotzdem alles mit Packpapier und Zeichenpapier bespannt war, über den Rand des Brettes herausfuhr und auf das Unterlagsbrett kam, so genügte die Senkung des Präparates um die Dicke des Zeichenbrettes, um, wenn dies öfters geschah, einen Begriff über die Lage und den Mittelpunkt des Reißbrettes zu geben, wodurch die Einbildung des Stärkeraufleuchtens wieder nahe dem richtigen Punkte erfolgte. Es zeigte sich da der Vorteil der bereits erwähnten Anwendung kleinerer Zeichenblätter, die der Gehilfe in meiner Abwesenheit absichtlich vor dem Versuche exzentrisch in einer Ecke des Reißbrettes befestigte. Ich wußte dann nicht, wenn mir während einer Reihe von Versuchen durch obige Erscheinung auch annähernd die Lage des Brettes zu Bewußtsein gekommen sein sollte, was jedoch keineswegs oft der Fall war, in welcher Ecke sich der Bogen Zeichenpapier befand, und hatte daher auch keine Ahnung über den jeweiligen Aufhängepunkt bez. den Mittelpunkt der Zeichenfläche.

Mein jeweiliger Gehilfe hatte nun den Auftrag, langsam, in ganz von seinem Belieben abhängigen Bahnen mit dem lumineszenten Präparat den Raum bez. die Fläche des Zeichenbrettes und Auflagebrettes abzustreifen. Ich beobachtete so

senkrecht als möglich (gewöhnlich unter einem Winkel von mehr als 70°, immer unter einem solchen von mehr als 50°) das Präparat. Schien mir dasselbe dann stärker zu leuchten, so erteilte ich das Kommando: „Halt!“ Das Präparat blieb liegen, der Gehilfe nahm den Bleistift, steckte dessen Spitze durch das 1 mm große Loch des Schaufelchens, zeichnete den Punkt auf das Papier und schrieb daneben dessen Postnummer, wie sie den Beobachtungen im Journale entsprach bez. entspricht. Hierauf drehte ich mich um, das Präparat wurde verlegt, d. h. von der Stelle weggebracht, wo die Aufzeichnung geschah, die ganz im Finstern vollzogen wurde, und der Gehilfe ergriff nun das früher beschriebene Eintragungsbrettchen mit dem verschiebbaren Papierstreifen und schrieb in den offenen, 1 cm breiten Raum zwischen den beiden Querkartonstreifen z. B.:.57 und daneben anfangs den Buchstaben „g“ oder „o“. Ersterer bedeutet „geschlossen“, letzterer „offen“. Dies bezieht sich auf den Schieber (Bleilöffel). Der Gehilfe hatte nämlich auch den Auftrag, während des Absuchens des Raumes von Zeit zu Zeit den Schieber, der dies vollständig lautlos geschehen lies, zu öffnen oder zu schließen, um die „Émission pesante“ (nach Hrn. Blondlots Angaben) einmal abzuschirmen und das andere Mal wirken zu lassen. Es sollte ja eben auch erprobt werden, ob man etwas zu sehen glaubt, wenn der Schieber geschlossen ist; hierbei sollte nach Hrn. Blondlots Angaben natürlich *nie* ein Aufleuchten zu konstatieren möglich sein. Da der Schieber vollständig geräuschlos arbeitete, wußte ich nie, ob er offen ist oder nicht, wenn ich das Kommando: „Halt!“ gab, d. h. wenn mir das Präparat aufzuleuchten schien. Ich wußte also weder die Stellung der Quelle der „Émission pesante“, noch ob deren Einwirkung auf das Präparat im gegebenen Falle möglich ist oder nicht. Ich konnte mich also einzig und allein an das scheinbare Auftreten des Aufleuchtens halten, wie ich es ja eben wollte. Der Gehilfe hatte — dies mag bemerkt sein, obgleich es eigentlich selbstverständlich ist — den strikten Auftrag, darauf zu achten, daß durch die Verschiebung des Bleilöffels, nach dem Loslassen der Aufhängevorrichtung, dieselbe samt der Münze nicht ins Schwanken kam, sondern ruhig hängen blieb.

Ich machte jedoch schließlich noch eine Bemerkung, und

diese Erfahrung wurde bei den Beobachtungen 50 bis 150 verwertet, nämlich die, daß, wenn man einmal den Eindruck des Aufleuchtens gewonnen hat, und man begibt sich zu einer neuen Beobachtung wieder an den ersten Platz, wo man bei der vorhergehenden Beobachtung stand (z. B. rechts vom Gehilfen), hin, man immerhin eine Art Erinnerung der früheren Kopfhaltung und Blickrichtung bei der Bemerkung der vorher eingetretenen scheinbaren Verstärkung der Lumineszenz des Präparates hat. Wenn auch das Präparat vom Gehilfen, wie bereits erwähnt, während man umgedreht ist und er seine Eintragung macht, von der Stelle, wo das scheinbare Aufleuchten erfolgte und wo er den Punkt verzeichnete, weggelegt wurde, so wird man doch aus der gemerkten Kopfhaltung und Blickrichtung wieder ein Aufleuchten des Präparates zu beobachten glauben, wenn sich das Präparat zum mindesten in der Nähe der Stelle des vorherigen Aufleuchtens befindet. Ferner dachte ich mir, könnte der Gehilfe, der doch den Schieber immer zu öffnen und zu schließen hat, der also dadurch die früher schon erwähnte Orientierung besitzt, gleichsam unbewußt öfters über den Punkt der Zeichenblattfläche hinwegfahren, den er ja als jenen bis zu einem gewissen Grade — möchte ich sagen — fühlt und kennt, wo die Erscheinung des Aufleuchtens stattfinden soll. Bemerke ich als Beobachter aber ein absichtliches oder unabsichtliches häufiges Aufsuchen eines bestimmten Punktes, so werde ich für diesen Punkt schon eingenommen sein, weil ich mir doch denken muß, es müsse ein Grund hierfür vorhanden sein, daß der Gehilfe gerade jenen Punkt, oder sagen wir jene Stelle, mit seinem Präparat öfters als andere Stellen abstreift. Der Grund kann natürlich nur der sein, dort das Auftreten der Erscheinung hervorzurufen und ich bin veranlaßt, dort das Eintreten der Erscheinung mit größerer Wahrscheinlichkeit erwarten zu dürfen als an anderen Stellen. Mit anderen Worten, ich bin für diese öfters berührte Stelle voreingenommen und zu Autosuggestion präpariert, wenn sich das lumineszente Präparat in jener Gegend bewegt. Da ich, wie gesagt, annahm, daß eine solche Erscheinung des öfteren Aufsuchens einer Stelle stattfinden würde, bei der der Manipulant etwas orientiert ist, daß die Erscheinung stattfinden soll, wie dies beim Gehilfen ja

eben der Fall sein mußte, und ich ihr Eintreten *auch unwillkürlich* von seiner Seite fürchtete, endlich auch mich von der Orientierung durch Kopfhaltung und Blickrichtung freimachen wollte, so wechselten wir — ich und mein Gehilfe — zu jeder Beobachtung von Post Nr. 50 bis zur Post Nr. 150 den Platz. Einmal war ich links, er rechts, dann bei der nächsten Beobachtung umgekehrt etc. Der Erfolg dieser Vorsichtsmaßregeln, den ich noch besprechen werde, zeigt sich bei den in dem beigegebenen Journal mit den Beobachtungsdaten angeführten Versuchen 101—150 in auffälliger Weise. Hier wirken alle Umstände mit, um die Orientierung unmöglich zu machen: Kleines Zeichenpapier; exzentrische Befestigung desselben; Änderung der Stelle der Befestigung der Aufhängevorrichtung und dadurch auch Änderung der Lage des Zeichenpapieres und beständiger Wechsel des Aufstellungsortes von mir und dem Gehilfen. Auch in der Person des letzteren wechselte ich ab. Wurde dann z. B. drei- oder viermal der Schieber in der gleichen Stellung gelassen — *ich* wußte aber natürlich nicht in welcher, d. h. ob er offen stand oder geschlossen war, — so erklärten mir auch die Gehilfen nach Wechsel der Stellung, sie seien völlig desorientiert und sie müßten, wenn sie den Schieber wieder verstellen wollten, wovon ich auch nichts wußte, da dies völlig geräuschlos geschah, erst längere Zeit im Dunkeln herumtasten, um die Aufhängevorrichtung wieder zu finden.

Auch was die Aufschreibung auf den verschiebbaren Streifen anbelangt, war größere Vorsicht notwendig, als ich bei den allerersten Versuchen anwenden zu müssen glaubte. Der Gehilfe hatte mir absolut keine Andeutung zu geben, wie ein Versuch ausgefallen sei, auch dann nicht, wenn er schon vollzogen, verzeichnet und notiert war. Erst nach einer Gruppe Beobachtungen, am Schlusse der Untersuchungen für einen Tag, wenn wir wieder ans Licht traten, besah ich das Zeichenblatt und die Aufschreibungen und bekam hierdurch ein Bild vom Verlauf der Versuche. Bei der Aufschreibung des „g“ (geschlossen) oder „o“ (offen), welche ich auf den jeweiligen Zustand des Schiebers bezog, wirkte aber mein Gehör derart mit, daß ich diese Art der Vormerkung sofort aufgab. Ich hörte und erkannte an dem Geräusch des Bleistiftes, an dem

Papier, auf welchem geschrieben wurde, sofort was ein „g" und was ein „o" ist. Ich gab daher dem Gehilfen den Auftrag, jeden Tag zwei einfache, aber andere Zeichen, z. B. Punkt und Strich, für „offen" und „geschlossen" zu wählen, die Bedeutung dieses Zeichens in meiner Abwesenheit, bei Vorbereitung des Versuches, auf das Blatt obenan zu schreiben, mich aber völlig im Unklaren zu lassen, welches von den jeweilig von ihm ganz willkürlich gewählten Zeichen „offen" oder „zu" bedeutet. Die Bedeutung der neben die Postnummern geschriebenen Zeichen erfuhr ich erst nach Beendigung der täglichen Versuchsreihe. Nächsten Tages wurde das Zeichen oder zumindest die Bedeutung desselben geändert.

Auf diese Weise habe ich nun im Verlaufe einiger Wochen jene 150 Punkte bestimmt, in welchen mir das Präparat aufzuleuchten schien. Die jeweilige Versuchsanordnung, d. h. Stellung des Schiebers und die Lage der Punkte, deren Koordinaten ich mitteile, zeigt das beigegebene Versuchsjournal. Ich glaube aus diesen Versuchen den Schluß ziehen zu dürfen, *daß die Erscheinung des Aufleuchtens eines lumineszenten Präparates durch die „Émission pesante" auf einer Täuschung beruht, bez. daß das Vorhandensein einer solchen „Émission pesante" zum mindesten im allerhöchsten Grade zu bezweifeln ist, oder wenigstens, daß dieselbe durch die Art der Konstatierung derselben, durch ein lumineszentes Präparat, ganz und gar unsicher, ja direkt unmöglich ist.*

Betrachtet man das Versuchsjournal, so ergibt sich zunächst, daß man — ich kann hier getrost in der Mehrzahl sprechen, da meine Gehilfen das gleiche wie ich konstatierten — sowohl ein Aufleuchten des lumineszenten Präparates zu sehen meint, wenn dies ganz und gar nicht möglich ist, weil die Quelle der „Emission pesante" abgeschirmt ist. Weiter ersieht man aus dem Versuchsjournal, daß man das Aufleuchten des Präparates fast *nie*, ich möchte da sagen (außer bei großen Zufällen), niemals dort beobachtet, wo es zu beobachten sein soll; und wo es überhaupt beobachtet werden könnte. Der Platz vertikal unter dem Guldenstück, *wo allein das Präparat aufleuchten soll*, liegt innerhalb eines Kreises, dessen Radius ca. 15 mm beträgt. Innerhalb dieses Kreises liegen nur drei Punkte: Post Nr. 17, Post Nr. 76 und Post Nr. 122. Daß diese

Punkte innerhalb des Kreises liegen, *ist reiner Zufall. Dies erhellt daraus, daß einer von diesen drei von 150 Punkten unmöglich ist, weil das Präparat da aufzuleuchten schien, während der Schieber geschlossen war.* Das ist der Punkt Post Nr. 76. Es bleiben also nur noch zwei Punkte, die in Betracht gezogen werden können. Bei 150 Versuchen ist also die Wahrscheinlichkeit (Zahl der dem Eintreffen der Erscheinung günstigen Fälle zur Zahl der überhaupt möglichen Fälle) $\frac{2}{150} = \frac{1}{75}$. *Die Unwahrscheinlichkeit* somit: $\frac{148}{150} = \frac{74}{75}$, das ist nahezu 1; *also nahezu Sicherheit.*

Mit Ausnahme der drei Punkte, die innerhalb des Kreises, wo die Erscheinung auftreten soll, liegen, befinden sich alle übrigen Punkte außerhalb desselben und haben nicht nur mitunter Riesenordinaten, wie z. B. Punkt Post Nr. 30 oder Punkt Post Nr. 113, sondern mehrere — und gerade in der letzten Serie von 50 Punkten, wo doch die Übung in der Beobachtung der Erscheinung, wenn dieselbe auf etwas tatsächlich Vorhandenem beruhen sollte, am größten sein müßte, weil schon viele vorherige Beobachtungen erfolgten, und somit größere Übung zur Beobachtung der Erscheinung vorliegt, — fallen gar nicht auf das Zeichenblatt. Auch zeigt sich aus dem Journal, daß ich fast ebenso oft die Erscheinung zu beobachten glaubte, wenn der Schieber geschlossen war, wenn also ein Auftreten der Emission gar nicht möglich war, als wenn er offen war. Daß die Anzahl der Beobachtungen des scheinbaren Aufleuchtens bei geschlossenem Schieber nicht vollständig gleich der Anzahl der Beobachtungen des Eintreffens der Erscheinung bei offenem Schieber ist, ist reiner Zufall. Würde die Anzahl der überhaupt gemachten Beobachtungen erheblich gesteigert werden, so ist es sicher, daß die Wahrscheinlichkeit der Konstatierung des Eintreffens der Erscheinung bei geschlossenem Schieber (bei Abblendung der fraglichen Emission) genau so groß, also $^1/_2$ wäre, wie die Wahrscheinlichkeit der Beobachtung des Eintretens des Aufleuchtens bei dem lumineszenten Präparat bei offenem Schieber. Ich bin der sicheren Überzeugung, daß ein Beobachter unter den Umständen, wie sie bei meinen Beobachtungen waren, der nämlich keine Ahnung von dem Zustande der Anordnung der Versuchsfaktoren hat, *auch dann*

ein Aufleuchten bei Absuchung des Raumes nach den Wirkungen der „Emission pesante" konstatieren würde, wenn der Gehilfe einmal die Strahlungsquelle — das Geldstück — oder überhaupt die ganze in Fig. 1 dargestellte Aufhängungsvorrichtung überhaupt nicht aufmontieren würde. Auch hat die Entfernung der Strahlenquelle von dem Präparat, auf welches die Emission einwirken soll, gar keinen Einfluß. Bei den von mir angestellten Versuchen war, wie sich aus dem Beobachtungsjournal ergibt, diese Entfernung anfangs 50 cm und wurde später auf 30 cm herabgesetzt, ohne daß sich eine Änderung zum Besseren, d. h. zur sicheren Beobachtung ergeben hätte. *Die aus den 150 Versuchen hervorgehende Wahrscheinlichkeit, ein Aufleuchten bei offenem Schieber zu beobachten zu glauben, ist:* $\frac{82}{150} = \frac{1}{1{,}83}$, *also nahezu* $^1/_2$, *woraus wieder folgt, daß die Wahrscheinlichkeit, die Erscheinung in dem Fall zu beobachten zu glauben, wo dies unmöglich ist, d. i. bei geschlossenem Schieber, ebenso groß ist, als im umgekehrten Fall.*

Es mag noch erwähnt werden, daß ich meine Versuche immer in den frühen Morgenstunden vornahm. Dies geschah absichtlich, um das Auge dann zur Beobachtung jener sehr diffizilen Erscheinung zu benützen, wenn dieses Organ ausgeruht und daher so fein empfindlich als eben möglich war. Ich habe auch, mit Ausnahme eines einzigen Males, nie mehr als 15 solcher Punkte auf einmal bestimmt, um das Auge nicht zu übermüden. Ein einziges Mal, an einem Tage, an welchem ich ohne die Dunkelkammer zu verlassen 20 Punkte bestimmte, zeigte sich schon, besonders bei dem letzten Punkt, die Erscheinung der heftigen Ermüdung des Sehorganes. Wie bereits erwähnt, bemerkte ich, wenn das Auge nicht ermüdet war, selbst die geringe Senkung des Präparates, um die Höhe der Reißbrettstärke, auf welchem das Zeichenblatt aufgespannt war, wenn der Gehilfe hin und wieder über dieses Brett auf das Auflagebrett hinausging. Bei dem einen Male, wo mein Auge jedoch so stark ermüdet war, schien das Präparat auf einer bewegten Wasserfläche zu schwimmen, und von den Wellen gehoben und gesenkt, d. h. meinem Auge bald näher gebracht zu werden, bald wieder von demselben sich zu entfernen. Gleichzeitig schien es, als sei dasselbe von einem

schwach leuchtenden Dampfe umgeben. Vor der Beobachtung verbrachte ich immer erst längere Zeit im Dunklen. Betrachtet man nämlich das Präparat sofort nach Eintritt aus einem lichten Raum in die Dunkelkammer, so scheint es fast gar nicht zu leuchten, wie es ja voraus zu sehen ist. Die Intensität scheint dann immer mehr zuzunehmen, bis das Auge sich an die Dunkelheit und das Leuchtpräparat so gewöhnt hat, daß dasselbe, an einem beliebigen Punkt ruhig liegend, scheinbar konstant gleich leuchtet. Die Zeit, die das Auge braucht, um sich diesen gegebenen Verhältnissen zu akkommodieren, habe ich mit mindestens 15 Min. bei mir festgestellt. Wartet man diesen Zeitraum nicht ab, so können gleich anfangs insofern ganz ungültige Beobachtungen verzeichnet werden, als man glaubt ein Stärkeaufleuchten konstatieren zu können, welches einzig und allein seinen Grund darin hat, daß das Auge sich immer besser an die gegebenen Verhältnisse gewöhnt und hierdurch die Intensität der Leuchtkraft des Präparates zu wachsen scheint.

Nach je 5—7 Punktbestimmungen erfolgte die Ummontierung der Aufhängevorrichtung von Seite des Gehilfen. Ich begab mich hierbei immer in die anstoßende photographische Dunkelkammer. Einerseits deshalb, um in Unkenntnis zu bleiben, in welcher Weise die Anordnung geschah, andererseits um im völlig Finstern zu bleiben und hierdurch, ohne in andere Lichtverhältnisse zu kommen, als sie eben bei dem Versuch benutzt wurden, während der Zeit der Umänderung wieder meine Augen ausruhen zu lassen. Den anstoßenden Versuchsraum betrat ich erst, wenn die Montierung vollzogen und das hierbei benutzte Licht ausgelöscht war, im völlig Dunklen.

Die Leuchtkraft des mir zur Verfügung stehenden Präparates erhielt sich, wenn es nach der schon früher beschriebenen Methode hergestellt war, bei einer 5—10 Min. andauernden Bestrahlung mit Tageslicht stundenlang, ohne merkbar an Intensität abzunehmen.

Schließlich möchte ich nur bemerken, daß ich mich, was die Ursache des Erscheinens eines scheinbaren Aufleuchtens des lumineszenten Präparates betrifft, was meine Erfahrung bei den Versuchen über das Wesen der „Emission pesante" anbelangt, jener Anschauung anschließen muß, die Hr. Prof.

O. Lummer ausspricht.[1]) Ich habe die sichere Überzeugung bekommen, daß sofort ein Aufleuchten zu bemerken ist, wenn das Präparat nicht direkt (foveal) betrachtet wird. Sieht man über das Präparat hinweg, so daß die Stäbchen der Netzhaut den Lichteindruck erhalten, dann scheint das Präparat sofort aufzuleuchten. Es ist nun bei dem Aufsuchen der Stelle, wo die „Emission pesante" wirken soll, sehr leicht, daß Umstände eintreten, welche es hervorbringen, daß selbst bei angestrengtester und genauester Beobachtung ein Moment eintritt, in welchem indirekt (peripher) beobachtet wird. Angenommen, der Gehilfe bewegt das Präparat langsam in beliebigen Bahnen auf der Zeichenblattfläche. Das Auge folgt dieser Bewegung dann gleichförmig nach und fixiert das Präparat eine Zeitlang foveal. In dem Momente, als der Gehilfe z. B. unwillkürlich von einer gewissen Bewegung des Präparates mit bestimmter Geschwindigkeit zu einer Bewegung mit nur etwas größerer Geschwindigkeit durch einen auch noch so kleinen Ruck übergeht, wird das Auge nicht sofort folgen, und für einen, wenn auch nur kurzen Zeitteil, fällt das Licht des lumineszenten Präparates peripher auf die Netzhaut und man beobachtet ein Aufleuchten. Oder aber der Gehilfe ändert die Bewegungsrichtung und geht unter einem mehr oder weniger spitzen Winkel in eine andere Richtung über. Ehe noch das Auge, welches der ursprünglichen Bewegungsrichtung folgt, dem Gehirn durch den Sehnerv den Impuls überträgt, der dem Beobachter das Bewußtsein gibt, daß überhaupt eine Richtungsänderung stattgefunden hat und ehe wieder bei Eintritt dieses Bewußtseins der Muskel veranlaßt wird, den Augapfel oder den Kopf in der neuen Richtung zu bewegen, tritt abermals ein, wenn auch nur ganz kurze Zeit währendes, peripheres Sehen ein. Schließlich drittens, wenn durch irgend einen der beiden vorher geschilderten Umstände für einen Moment peripheres Sehen eingetreten ist und durch Einwirkung des Lichtes des Präparates auf die Stäbchen der Netzhaut ein Aufleuchten scheinbar stattgefunden hat, dann wird das Auge den Punkt fixieren wollen, um sich zu

1) Vgl. O. Lummer, Physik. Zeitschr. Heft 5. p. 126. 1904: Beitrag zur Klärung der neuesten Versuche von M. R. Blondlot über die n-Strahlen.

überzeugen, ob die Erscheinung sicher auf Richtigkeit beruht. Es wird also einen kurzen Zeitraum das Auge ruhig bleiben und die Sehrichtung während dieser kurzen Zeitspanne sich starr auf den Punkt richten, wo die Erscheinung aufgetreten zu sein schien. Inzwischen bewegt aber der Gehilfe das Präparat um ein kleines Stückchen weiter und eben infolge dieser kleinen Bewegung und infolge dieser eine kurze Zeit andauernden Festhaltung der Sehrichtung tritt aufs neue und erst recht abermals ein ganz kurz andauerndes peripheres Sehen ein, das Präparat scheint erst recht aufzuleuchten, der Befehl: „Halt"! erfolgt, und der Punkt wird verzeichnet. Niemals während meiner ganzen Versuche gelang es mir, mir ein sicheres Urteil darüber zu machen, ob, wenn das Präparat nach dem Kommando: „Halt"! liegen blieb, es *tatsächlich* heller leuchte als vorher. Ich hatte immer *nur momentan die Erscheinung des Stärkeraufleuchtens*. Blieb das Präparat an dem Punkte liegen, wo ich dies Aufleuchten zu bemerken glaubte, so betrachtete ich es dann oft längere Zeit, konnte aber nie klar darüber werden, ob die Intensität sich tatsächlich gesteigert hatte, und ich fragte mich immer, ob ich vielleicht diese Steigerung sicher anzugeben momentan nur deshalb nicht in der Lage sei, weil eben der Unterschied der Intensitäten von früher und nun ein sehr geringer sei, und ich mich nunmehr schon wieder an die neue, um nur wenig vergrößerte Intensität gewöhnt habe.

Ein Resultat, welches mir bei diesen Versuchen auch der Beachtung wert erscheint, ist die Verteilung der Punkte des scheinbaren Aufleuchtens des Präparates auf die vier Quadranten, welche durch das benützte Achsenkreuz auf dem Zeichenblatte entstehen. Wenn man die 131 überhaupt auf das Zeichenblatt gefallenen Punkte bezüglich ihrer Koordinaten auf dem Beobachtungsjournal betrachtet, dann findet man, daß nur 19 Punkte in den ersten und nur 21 Punkte in den zweiten Quadranten fallen (der Quadrant, in welchen je ein spezieller Punkt fällt, ist im Beobachtungsjournal in der Rubrik Ordinate mit römischer Ziffer bezeichnet. Er geht jedoch ohnehin schon aus dem Vorzeichen der Ordinaten hervor). Hingegen fällt die überwiegende Mehrzahl der Punkte in die beiden anderen Quadranten, nämlich es fallen 56 in den III. und 35 in den

IV. Quadranten. Hierbei ist noch zu beachten, daß bei den Postnummern 1 bis inkl. 50, 28 von den 50 Punkten in den III. Quadranten fallen. Man möge sich hierbei erinnern, daß ich bei dieser ersten Serie von 50 Beobachtungen noch nicht den beständigen Wechsel der Stellung vornahm. Wenn ich nun noch hinzufüge, daß ich bei diesen Beobachtungen immer links stand, d. h. der Gehilfe mir zur rechten Seite war, so wird man bemerken, daß die überwiegend größte Anzahl der Beobachtungen des scheinbaren Aufleuchtens des Präparates in dem Quadranten erfolgte, der mir am nächsten war. Als die Aufstellung gewechselt wurde, verteilten sich auch die größere Anzahl der Beobachtungen auf den III. und IV. Quadranten, also auch auf jene beiden, welche während dieser Art von Beobachtung mir näher waren. Ich glaube als Ursache für diese Erscheinung folgenden Grund als allein maßgebenden annehmen zu müssen. Ich habe bereits die Gründe auseinandergesetzt, welche es verhindern, daß die Beobachtung des lumineszenten Präparates vollständig senkrecht erfolgt. Man ist also genötigt, immer unter einem gewissen, allerdings möglichst groß zu wählenden spitzen Winkel den Sehstrahl oder richtiger das Sehstrahlenbündel auf die Zeichenfläche zu richten. Beobachte ich nun mit beiden Augen, so werden sich beim Fixieren des leuchtenden Präparates zwei solcher Strahlenbündel von der Fovea centralis (Netzhautgrube) jedes Auges ausgehend, oder umgekehrt dieselbe mit ihren Zapfen, welche ein deutliches Sehen ermöglichen, treffend, mit ihren Achsen in dem Punkt, der gerade beobachtet wird, schneiden. Denkt man sich nun eine Ebene durch den Achsenschnittpunkt dieser beiden Strahlenbündel so gelegt, daß dieselbe einerseits senkrecht ist zu der Ebene des Dreieckes, welches gebildet wird durch die Achsen der beiden Sehstrahlbündel und durch die Verbindungslinie der beiden Zentren der Netzhautgruben jedes der beiden Augen des Beobachters, und daß diese Ebene andererseits noch parallel ist zu der Verbindungslinie der beiden erwähnten Netzhautgrubenzentra, dann wird der Durchschnitt der beiden Sehstrahlenbündel, deren äußerste Strahlen den Mantel eines kegelförmigen Körpers bilden, dessen einerseitige Basis die jeweilige Fläche der Netzhautgrube eines jeden der beiden Augen ist, mit dieser Ebene in zwei sich

Beobachtungsjournal.

Datum: 1905		Post	Stellung d. Abdeckschiebers		Abszisse	Ordinate	Anmerkungen
Monat	Tag	Nr.	geschlossen	offen	mm	mm	
III.	1.	1	*		+ 21,8	+ 78,0 I	Bei Post Nr. 1 bis inkl. 95 betrug der Abstand der Münze von dem Papierblatte, auf welchem die Punkte verzeichnet wurden, 50 cm.
„	„	2		*	+ 19,8	+ 34,0 I	
„	„	3		*	− 16,2	+ 40,9 II	
„	„	4	*		−105,7	+ 13,5 II	
„	„	5		*	−129,2	− 35,0 III	
„	„	6		*	−105,2	− 28,1 III	
„	„	7		*	−144,6	− 73,7 III	
„	„	8		*	−139,0	− 49,9 III	
„	„	9		*	−163,3	− 86,0 III	
„	„	10	*		−125,2	− 63,5 III	
„	„	11	*		−109,0	− 75,9 III	
„	„	12		*	− 55,7	− 1,3 III	
„	„	13		*	−111,9	− 10,6 III	
„	„	14	*		− 93,2	− 22,3 III	
„	„	15		*	− 82,6	− 55,1 III	
III.	2.	16	*		− 61,6	− 25,0 III	
„	„	17		*	− 9,3	+ 1,5 II	
„	„	18		*	− 50,9	+ 9,1 II	
„	„	19		*	− 57,0	+ 40,2 II	
„	„	20	*		− 41,4	− 40,7 III	
„	„	21		*	− 85,0	− 27,1 III	

		25					− 60,1	+ 50,8	II				
		26		*			− 180,0	+ 58,5	II				
		27			*		− 58,4	+ 47,1	II				
		28				*	− 96,6	− 59,8	III				
		29					− 177,1	− 112,7	III				
		30		*			+ 20,9	+ 24,4	I				
	4.	31		*			− 49,9	− 19,8	III				
III.		32		*			− 61,9	− 50,0	III				
		33			*		− 29,0	− 45,0	III				
		34				*	+ 2,6	− 66,9	IV				
		35				*	− 46,6	− 2,6	III				
		36					− 88,8	− 45,8	III				
		37		*			− 8,8	+ 27,0	II				
		38		*			+ 8,8	− 94,0	IV				
		39			*		− 70,1	− 14,0	III				
		40			*		− 46,9	− 112,4	III				
		41			*		+ 98,2	− 70,2	IV				
		42		*			+ 5,0	− 61,7	IV				
		43			*		+ 28,8	− 47,6	IV				
		44					− 8,6	− 97,4	III				
		45		*			− 17,1	− 46,0	III				
		46		*			− 52,9	− 88,2	III				
		47			*		+ 18,7	− 44,4	IV				
		48		*			+ 7,6	− 42,7	IV				
		49		*			− 55,8	− 127,5	III				
		50											
	Summen:		50	21	29					I . . . 8	III . . . 28		
										II . . . 9	IV . . . 8		

Datum: 1905		Post	Stellung d. Abdeckschiebers		Abszisse	Ordinate		Anmerkungen
Monat	Tag	Nr.	geschlossen	offen	mm	mm		
Übertrag:		50	21	29				
III.	6.	51	*		− 26,0	+ 91,0	II	Bei Post Nr. 1 bis inkl. 95 betrug der Abstand der Münze von dem Papierblatte, auf welchem die Punkte verzeichnet wurden, 50 cm.
„	„	52		*	+ 31,0	+ 28,0	I	
„	„	53	*		+ 23,9	− 64,0	IV	
„	„	54	*		− 64,2	+ 1,8	II	
„	„	55		*	− 44,6	+ 76,0	II	
„	„	56		*	− 12,0	+ 12,0	II	
„	„	57		*	− 47,1	+ 58,0	II	
„	„	58	*		− 16,7	+ 1,9	II	
„	„	59	*		− 92,9	− 49,2	III	
„	„	60	*		+109,0	+ 18,6	I	
„	„	61		*	+101,8	+ 22,6	I	
„	„	62		*	+ 90,6	− 33,5	IV	
„	„	63		*	+152,2	− 26,4	IV	
III.	7.	64	*		−115,6	−118,2	III	
„	„	65	*		+ 55,0	− 70,1	IV	
„	„	66		*	− 60,9	−108,0	III	
„	„	67	*		− 19,9	− 58,0	III	
„	„	68		*	− 53,7	−129,1	III	
„	„	69		*	− 6,0	− 65,0	III	
„	„	70	*		− 82,5	−138,2	III	
		71		*	− 1,6	− 75,0	III	

„	„	77		*	+111,5	− 58,0	IV	
„	„	78	*		− 25,0	+ 41,5	II	
„	„	79	*		− 21,1	+ 4,2	II	
„	„	80		*	+ 17,1	− 49,0	IV	
III.	8.	81		*	+ 14,2	+ 26,9	I	
„	„	82		*	+186,5	− 36,2	IV	
„	„	83		*	+ 66,0	− 26,1	IV	
„	„	84	*		+187,0	− 17,0	IV	
„	„	85		*	− 22,4	− 98,3	III	
„	„	86		*	+ 15,8	+ 7,7	I	
„	„	87	*		− 26,6	− 13,8	III	
„	„	88	*		+116,8	+ 58,0	I	
„	„	89		*	+ 60,0	− 88,9	IV	
„	„	90	*		+ 82,0	− 17,6	IV	
„	„	91	*		+ 94,2	−114,2	IV	
„	„	92		*	+109,0	+ 77,4	I	
„	„	93		*	+ 25,1	− 48,1	IV	
„	„	94	*		+140,5	+ 38,1	I	
„	„	95	*		+ 21,9	− 37,4	IV	
III.	9.	96	*		− 19,3	− 50,2	III	Bei Post Nr. 96 bis inkl. 150 betrug der Abstand der Münze von dem Papierblatte, auf welchem die Punkte verzeichnet wurden, 30 cm.
„	„	97		*	− 87,5	− 98,1	III	
„	„	98		*	+ 21,3	−140,5	IV	
„	„	99	*		+ 39,2	− 62,0	IV	
„	„	100		*	+ 4,0	−123,2	IV	
Seitensummen:		50	25	25		I . . . 8	III . . . 14	
Summen:		100	46	54		II . . . 8	IV . . . 20	

Datum 1905: Monat	Tag	Post Nr.	Stellung d. Abdeckschiebers geschlossen	offen	Abszisse mm	Ordinate mm	Anmerkungen
Übertrag:		100	46	54			
III.	9.	101		*	+ 17,5	+ 38,8 I	Bei Post Nr. 96 bis inkl. 150 betrug der Abstand der Münze von dem Papierblatte, auf welchem die Punkte verzeichnet wurden, 30 cm.
„	„	102		*	+ 74,2	− 23,4 IV	
„	„	103		*	− 25,5	− 7,4 III	
„	„	104		*	+100,0	− 2,2 IV	
„	„	105		*	− 21,3	− 70,3 III	
„	„	106		*	+ 69,9	+ 34,9 I	
„	„	107	*		− 48,7	− 3,3 III	
„	„	108		*	+ 57,1	+ 59,4 I	
III.	11.	109	*		—	—	Dieser Punkt fiel gar nicht auf das Zeichenblatt
„	„	110	*		—	—	
„	„	111	*		—	—	
„	„	112		*	—	—	
„	„	113		*	−154,0	−179,0 III	
„	„	114	*		− 98,9	− 50,2 III	
„	„	115		*	—	—	Dieser Punkt fiel gar nicht auf das Zeichenblatt
„	„	116	*		− 98,7	−181,8 III	
„	„	117	*		—	—	Dieser Punkt fiel gar nicht auf das Zeichenblatt
„	„	118	*		− 94,1	−176,0 III	
„	„	119	*		− 41,2	− 66,1 III	

„	„			*	—	—	III	
III.	13.	126		*	—	—		Dieser Punkt fiel gar nicht auf das Zeichenblatt
„	„	127		*	+ 84,4	−188,2	IV	
„	„	128		*	—	—		
„	„	129	*		—	—		Dieser Punkt fiel gar nicht auf das Zeichenblatt
„	„	130		*	—	—		
„	„	131		*	—	—		
„	„	132	*		+110,0	− 68,5	IV	
„	„	133	*		+ 87,8	−157,5	IV	
„	„	134	*		—	—		
„	„	135		*	—	—		Dieser Punkt fiel gar nicht auf das Zeichenblatt
„	„	136		*	—	—		
„	„	137		*	−163,0	−157,8	III	
„	„	138	*		—	—		Dieser Punkt fiel gar nicht auf das Zeichenblatt
„	„	139	*		—	—		
„	„	140		*	−118,8	−169,0	III	
III.	14.	141		*	− 83,1	+ 77,0	II	
„	„	142		*	—	—		Dieser Punkt fiel gar nicht auf das Zeichenblatt
„	„	143	*		+ 62,3	+ 74,2	I	
„	„	144		*	− 36,0	+175,0	II	
„	„	145	*		− 84,4	+102,0	II	
„	„	146	*		+143,0	+ 71,0	I	
„	„	147		*	+ 2,6	+103,7	I	
„	„	148		*	+ 71,9	+ 93,6	I	
„	„	149	*		− 39,0	+ 45,1	II	
„	„	150	*		+ 60,4	+ 66,0	I	
Seitensummen:		50	22	28		I . . . 8	III . . . 14	
Summen:		150	68	82		II . . . 4	IV . . . 7	

überdeckenden Flächen erfolgen, deren Flächeninhalt jedoch für den speziellen jeweiligen Abstand des Schnittpunktes der Achsen der Sehstrahlbündel vom Beobachter ein Minimum ist. Dreht man die Ebene irgendwie anders, so wird der Flächeninhalt der Durchschnittsfläche des von den Netzhautgruben auf die Zeichenfläche gerichteten Strahlenbündels ein größerer. Daraus folgt aber, daß je vertikaler auf das Zeichenbrett und je mehr „aussi normalement que possible", wie Hr. Blondlot sich ausdrückt, man „avait soin d'observer la tache" (phosphorescent)[1]) man um so leichter das scheinbare Auftreten des Stärkeraufleuchtens beobachtet, weil je kleiner die Durchdringungsfläche jener beiden Strahlenbündel ist, um so leichter durch ein kurzes Verharren der Sehstrahlen in einer bestimmten Richtung, oder durch ein unwillkürliches ruckweises Rascherwerden der Bewegung des den Raum nach der „Emission pesante" absuchenden Präparates oder endlich auch durch eine unter einem Winkel erfolgte Richtungsänderung der Bewegung das Präparat aus der Fläche dieser Sehstrahlenbüschel herauskommt und dadurch ein peripheres Sehen erzeugt wird. Daraus folgt aber auch, warum die Mehrzahl der beobachteten Punkte bei meinen Versuchen in den ersten 50 Postnummern im III. Quadranten und bei den übrigen Versuchen im III. und IV. Quadranten, bei allen Versuchen aber natürlich auch in den letzteren beiden Quadranten liegen mußten, die mir bei der Beobachtung näher waren. Auf die Heranziehung eines Verhältnisses der eventuellen Abnahme der an sich eben so subtilen auftretenden Verstärkung der Intensität mit dem Kosinus des Einfallswinkels der Sehstrahlen, kann hier nicht eingegangen werden und dies nicht zur Erklärung des Auftretens der Mehrzahl der beobachteten Punkte im III. und IV. Quadranten herangezogen werden, weil das Resultat der Beobachtungen, wie es aus dem Beobachtungsjournal ersichtlich ist, ja doch zur Evidenz erweist, daß ein tatsächliches reelles Stärkeraufleuchten durch eine „Emission pesante" gar nicht stattfindet, sondern daß es sich um eine rein subjektive Erscheinung handelt, die mit einer Emission gar nichts zu tun hat, die ihren eigentlichen Grund wohl *immer* in der

1) Vgl. M. R. Blondlot, Compt. rend. 138. p. 1473, Fußnote. 1904.

Anatomie der Netzhaut des Auges und dann auch *noch* in einer Art Autosuggestion hat, solange man *selbst* das Manuelle des Experimentes vornimmt, oder wenn man überhaupt irgend einen Anhaltspunkt für den Ort hat, an dem man glaubt, daß an ihm die Erscheinung auftreten sollte.

Zum Schlusse erlaube ich mir noch Hrn. Regierungsrat **Marek** für dessen mir gütigst zuteil gewordene Unterstützung den gebührenden Dank an dieser Stelle auszusprechen.

Klosterneuburg, 26. März 1904.

(Eingegangen 3. April 1905.)

6. *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt; von A. Einstein.*

Zwischen den theoretischen Vorstellungen, welche sich die Physiker über die Gase und andere ponderable Körper gebildet haben, und der Maxwellschen Theorie der elektromagnetischen Prozesse im sogenannten leeren Raume besteht ein tiefgreifender formaler Unterschied. Während wir uns nämlich den Zustand eines Körpers durch die Lagen und Geschwindigkeiten einer zwar sehr großen, jedoch endlichen Anzahl von Atomen und Elektronen für vollkommen bestimmt ansehen, bedienen wir uns zur Bestimmung des elektromagnetischen Zustandes eines Raumes kontinuierlicher räumlicher Funktionen, so daß also eine endliche Anzahl von Größen nicht als genügend anzusehen ist zur vollständigen Festlegung des elektromagnetischen Zustandes eines Raumes. Nach der Maxwellschen Theorie ist bei allen rein elektromagnetischen Erscheinungen, also auch beim Licht, die Energie als kontinuierliche Raumfunktion aufzufassen, während die Energie eines ponderabeln Körpers nach der gegenwärtigen Auffassung der Physiker als eine über die Atome und Elektronen erstreckte Summe darzustellen ist. Die Energie eines ponderabeln Körpers kann nicht in beliebig viele, beliebig kleine Teile zerfallen, während sich die Energie eines von einer punktförmigen Lichtquelle ausgesandten Lichtstrahles nach der Maxwellschen Theorie (oder allgemeiner nach jeder Undulationstheorie) des Lichtes auf ein stets wachsendes Volumen sich kontinuierlich verteilt.

Die mit kontinuierlichen Raumfunktionen operierende Undulationstheorie des Lichtes hat sich zur Darstellung der rein optischen Phänomene vortrefflich bewährt und wird wohl nie durch eine andere Theorie ersetzt werden. Es ist jedoch im Auge zu behalten, daß sich die optischen Beobachtungen auf zeitliche Mittelwerte, nicht aber auf Momentanwerte beziehen, und es ist trotz der vollständigen Bestätigung der Theorie der Beugung, Reflexion, Brechung, Dispersion etc. durch das

Experiment wohl denkbar, daß die mit kontinuierlichen Raumfunktionen operierende Theorie des Lichtes zu Widersprüchen mit der Erfahrung führt, wenn man sie auf die Erscheinungen der Lichterzeugung und Lichtverwandlung anwendet.

Es scheint mir nun in der Tat, daß die Beobachtungen über die „schwarze Strahlung", Photolumineszenz, die Erzeugung von Kathodenstrahlen durch ultraviolettes Licht und andere die Erzeugung bez. Verwandlung des Lichtes betreffende Erscheinungsgruppen besser verständlich erscheinen unter der Annahme, daß die Energie des Lichtes diskontinuierlich im Raume verteilt sei. Nach der hier ins Auge zu fassenden Annahme ist bei Ausbreitung eines von einem Punkte ausgehenden Lichtstrahles die Energie nicht kontinuierlich auf größer und größer werdende Räume verteilt, sondern es besteht dieselbe aus einer endlichen Zahl von in Raumpunkten lokalisierten Energiequanten, welche sich bewegen, ohne sich zu teilen und nur als Ganze absorbiert und erzeugt werden können.

Im folgenden will ich den Gedankengang mitteilen und die Tatsachen anführen, welche mich auf diesen Weg geführt haben, in der Hoffnung, daß der darzulegende Gesichtspunkt sich einigen Forschern bei ihren Untersuchungen als brauchbar erweisen möge.

§ 1. Über eine die Theorie der „schwarzen Strahlung" betreffende Schwierigkeit.

Wir stellen uns zunächst auf den Standpunkt der Maxwellschen Theorie und Elektronentheorie und betrachten folgenden Fall. In einem von vollkommen reflektierenden Wänden eingeschlossenen Raumes befinde sich eine Anzahl Gasmoleküle und Elektronen, welche freibeweglich sind und aufeinander konservative Kräfte ausüben, wenn sie einander sehr nahe kommen, d. h. miteinander wie Gasmoleküle nach der kinetischen Gastheorie zusammenstoßen können.[1]) Eine Anzahl

1) Diese Annahme ist gleichbedeutend mit der Voraussetzung, daß die mittleren kinetischen Energien von Gasmolekülen und Elektronen bei Temperaturgleichgewicht einander gleich seien. Mit Hilfe letzterer Voraussetzung hat Hr. Drude bekanntlich das Verhältnis von thermischem und elektrischem Leitungsvermögen der Metalle auf theoretischem Wege abgeleitet.

Elektronen sei ferner an voneinander weit entfernte Punkte des Raumes gekettet durch nach diesen Punkten gerichtete, den Elongationen proportionale Kräfte. Auch diese Elektronen sollen mit den freien Molekülen und Elektronen in konservative Wechselwirkung treten, wenn ihnen letztere sehr nahe kommen. Wir nennen die an Raumpunkte geketteten Elektronen „Resonatoren"; sie senden elektromagnetische Wellen bestimmter Periode aus und absorbieren solche.

Nach der gegenwärtigen Ansicht über die Entstehung des Lichtes müßte die Strahlung im betrachteten Raume, welche unter Zugrundelegung der Maxwellschen Theorie für den Fall des dynamischen Gleichgewichtes gefunden wird, mit der „schwarzen Strahlung" identisch sein — wenigstens wenn Resonatoren aller in Betracht zu ziehenden Frequenzen als vorhanden angesehen werden.

Wir sehen vorläufig von der von den Resonatoren emittierten und absorbierten Strahlung ab und fragen nach der der Wechselwirkung (den Zusammenstößen) von Molekülen und Elektronen entsprechenden Bedingung für das dynamische Gleichgewicht. Die kinetische Gastheorie liefert für letzteres die Bedingung, daß die mittlere lebendige Kraft eines Resonatorelektrons gleich der mittleren kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung eines Gasmoleküles sein muß. Zerlegen wir die Bewegung des Resonatorelektrons in drei aufeinander senkrechte Schwingungsbewegungen, so finden wir für den Mittelwert $\bar{E}$ der Energie einer solchen geradlinigen Schwingungsbewegung

$$\bar{E} = \frac{R}{N} T,$$

wobei R die absolute Gaskonstante, N die Anzahl der „wirklichen Moleküle" in einem Grammäquivalent und T die absolute Temperatur bedeutet. Die Energie $\bar{E}$ ist nämlich wegen der Gleichheit der zeitlichen Mittelwerte von kinetischer und potentieller Energie des Resonators $^2/_3$mal so groß wie die lebendige Kraft eines freien, einatomigen Gasmoleküles. Würde nun durch irgend eine Ursache — in unserem Falle durch Strahlungsvorgänge — bewirkt, daß die Energie eines Resonators einen größeren oder kleineren zeitlichen Mittelwert als $\bar{E}$ besitzt, so würden die Zusammenstöße mit den freien Elek-

tronen und Molekülen zu einer im Mittel von Null verschiedenen Energieabgabe an das Gas bez. Energieaufnahme von dem Gas führen. Es ist also in dem von uns betrachteten Falle dynamisches Gleichgewicht nur dann möglich, wenn jeder Resonator die mittlere Energie $\bar{E}$ besitzt.

Eine ähnliche Überlegung machen wir jetzt bezüglich der Wechselwirkung der Resonatoren und der im Raume vorhandenen Strahlung. Hr. Planck hat für diesen Fall die Bedingung des dynamischen Gleichgewichtes abgeleitet[1]) unter der Voraussetzung, daß die Strahlung als ein denkbar ungeordnetster Prozeß[2]) betrachtet werden kann. Er fand:

$$\bar{E}_\nu = \frac{L^3}{8\pi\nu^2}\, \varrho_\nu .$$

$\bar{E}_\nu$ ist hierbei die mittlere Energie eines Resonators von der Eigenfrequenz ν (pro Schwingungskomponente), L die Lichtgeschwindigkeit, ν die Frequenz und $\varrho_\nu d\nu$ die Energie pro Volumeinheit desjenigen Teiles der Strahlung, dessen Schwingungszahl zwischen ν und $\nu + d\nu$ liegt.

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p. 99. 1900.

2) Diese Voraussetzung läßt sich folgendermaßen formulieren. Wir entwickeln die Z-Komponente der elektrischen Kraft (Z) in einem beliebigen Punkte des betreffenden Raumes zwischen den Zeitgrenzen $t=0$ und $t = T$ (wobei T eine relativ zu allen in Betracht zu ziehenden Schwingungsdauern sehr große Zeit bedeute) in eine Fouriersche Reihe

$$Z = \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} A_\nu \sin\left(2\pi\nu\,\frac{t}{T} + \alpha_\nu\right),$$

wobei $A_\nu \geqq 0$ und $0 \leqq \alpha_\nu \leqq 2\pi$. Denkt man sich in demselben Raumpunkte eine solche Entwickelung beliebig oft bei zufällig gewählten Anfangspunkten der Zeit ausgeführt, so wird man für die Größen A_ν und α_ν verschiedene Wertsysteme erhalten. Es existieren dann für die Häufigkeit der verschiedenen Wertekombinationen der Größen A_ν und α_ν (statistische) Wahrscheinlichkeiten dW von der Form:

$$dW = f(A_1 A_2 \ldots \alpha_1 \alpha_2 \ldots)\, dA_1\, dA_2 \ldots d\alpha_1\, d\alpha_2 \ldots$$

Die Strahlung ist dann eine denkbar ungeordnetste, wenn

$$f(A_1, A_2 \ldots \alpha_1, \alpha_2 \ldots) = F_1(A_1)\, F_2(A_2) \ldots f_1(\alpha_1) \cdot f_2(\alpha_2) \ldots ,$$

d. h. wenn die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Wertes einer der Größen A bez. α von den Werten, welche die anderen Größen A bez. x besitzen, unabhängig ist. Mit je größerer Annäherung die Bedingung erfüllt ist, daß die einzelnen Paare von Größen A_ν und α_ν von Emissions- und Absorptionsprozessen *besonderer* Resonatorengruppen abhängen, mit desto größerer Annäherung wird also in dem von uns betrachteten Falle die Strahlung als eine „denkbar ungeordnetste" anzusehen sein.

Soll die Strahlungsenergie von der Frequenz ν nicht beständig im Ganzen weder vermindert noch vermehrt werden, so muß gelten:

$$\frac{R}{N} T = \bar{E} = \bar{E}_\nu = \frac{L^3}{8\pi\nu^2} \varrho_\nu,$$

$$\varrho_\nu = \frac{R}{N} \frac{8\pi\nu^2}{L^3} T.$$

Diese als Bedingung des dynamischen Gleichgewichtes gefundene Beziehung entbehrt nicht nur der Übereinstimmung mit der Erfahrung, sondern sie besagt auch, daß in unserem Bilde von einer bestimmten Energieverteilung zwischen Äther und Materie nicht die Rede sein kann. Je weiter nämlich der Schwingungszahlenbereich der Resonatoren gewählt wird, desto größer wird die Strahlungsenergie des Raumes, und wir erhalten in der Grenze

$$\int_0^\infty \varrho_\nu \, d\nu = \frac{R}{N} \frac{8\pi}{L^3} T \int_0^\infty \nu^2 \, d\nu = \infty.$$

§ 2. Über die Plancksche Bestimmung der Elementarquanta.

Wir wollen im folgenden zeigen, daß die von Hrn. Planck gegebene Bestimmung der Elementarquanta von der von ihm aufgestellten Theorie der „schwarzen Strahlung" bis zu einem gewissen Grade unabhängig ist.

Die allen bisherigen Erfahrungen genügende Plancksche Formel[1]) für ϱ_ν lautet

$$\varrho_\nu = \frac{\alpha \nu^3}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1},$$

wobei

$$\alpha = 6{,}10 \cdot 10^{-56},$$

$$\beta = 4{,}866 \cdot 10^{-11}.$$

Für große Werte von T/ν, d. h. für große Wellenlängen und Strahlungsdichten geht diese Formel in der Grenze in folgende über:

$$\varrho_\nu = \frac{\alpha}{\beta} \nu^2 T.$$

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 4. p. 561. 1901.

Man erkennt, daß diese Formel mit der in § 1 aus der Maxwellschen und der Elektronentheorie entwickelten übereinstimmt. Durch Gleichsetzung der Koeffizienten beider Formeln erhält man:

$$\frac{R}{N}\frac{8\pi}{L^3} = \frac{\alpha}{\beta}$$

oder

$$N = \frac{\beta}{\alpha}\frac{8\pi R}{L^3} = 6{,}17 \cdot 10^{23},$$

d. h. ein Atom Wasserstoff wiegt $1/N$ Gramm $= 1{,}62 \cdot 10^{-24}$ g. Dies ist genau der von Hrn. Planck gefundene Wert, welcher mit den auf anderen Wegen gefundenen Werten für diese Größe befriedigend übereinstimmt.

Wir gelangen daher zu dem Schlusse: Je größer die Energiedichte und die Wellenlänge einer Strahlung ist, als um so brauchbarer erweisen sich die von uns benutzten theoretischen Grundlagen; für kleine Wellenlängen und kleine Strahlungsdichten aber versagen dieselben vollständig.

Im folgenden soll die „schwarze Strahlung" im Anschluß an die Erfahrung ohne Zugrundelegung eines Bildes über die Erzeugung und Ausbreitung der Strahlung betrachtet werden.

§ 3. Über die Entropie der Strahlung.

Die folgende Betrachtung ist in einer berühmten Arbeit des Hrn. W. Wien enthalten und soll hier nur der Vollständigkeit halber Platz finden.

Es liege eine Strahlung vor, welche das Volumen v einnehme. Wir nehmen an, daß die wahrnehmbaren Eigenschaften der vorliegenden Strahlung vollkommen bestimmt seien, wenn die Strahlungsdichte $\varrho(\nu)$ für alle Frequenzen gegeben ist.[1]) Da Strahlungen von verschiedenen Frequenzen als ohne Arbeitsleistung und ohne Wärmezufuhr voneinander trennbar anzusehen sind, so ist die Entropie der Strahlung in der Form

$$S = v\int_0^\infty \varphi(\varrho, \nu)\, d\nu$$

darstellbar, wobei φ eine Funktion der Variabeln ϱ und ν

1) Diese Annahme ist eine willkürliche. Man wird naturgemäß an dieser einfachsten Annahme so lange festhalten, als nicht das Experiment dazu zwingt, sie zu verlassen.

bedeutet. Es kann φ auf eine Funktion von nur einer Variabeln reduziert werden durch Formulierung der Aussage, daß durch adiabatische Kompression einer Strahlung zwischen spiegelnden Wänden, deren Entropie nicht geändert wird. Wir wollen jedoch hierauf nicht eintreten, sondern sogleich untersuchen, wie die Funktion φ aus dem Strahlungsgesetz des schwarzen Körpers ermittelt werden kann.

Bei der „schwarzen Strahlung" ist ϱ eine solche Funktion von ν, daß die Entropie bei gegebener Energie ein Maximum ist, d. h. daß

$$\delta \int_0^\infty \varphi(\varrho, \nu)\, d\nu = 0,$$

wenn

$$\delta \int_0^\infty \varrho\, d\nu \qquad = 0.$$

Hieraus folgt, daß für jede Wahl des $\delta\varrho$ als Funktion von ν

$$\int_0^\infty \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \varrho} - \lambda \right) \delta\varrho\, d\nu = 0,$$

wobei λ von ν unabhängig ist. Bei der schwarzen Strahlung ist also $\partial\varphi/\partial\varrho$ von ν unabhängig.

Für die Temperaturzunahme einer schwarzen Strahlung vom Volumen $v = 1$ um dT gilt die Gleichung:

$$dS = \int_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{\partial \varphi}{\partial \varrho}\, d\varrho\, d\nu,$$

oder, da $\partial\varphi/\partial\varrho$ von ν unabhängig ist:

$$dS = \frac{\partial \varphi}{\partial \varrho}\, dE.$$

Da dE gleich der zugeführten Wärme und der Vorgang umkehrbar ist, so gilt auch:

$$dS = \frac{1}{T}\, dE.$$

Durch Vergleich erhält man:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \varrho} = \frac{1}{T}.$$

Dies ist das Gesetz der schwarzen Strahlung. Man kann also

aus der Funktion φ das Gesetz der schwarzen Strahlung und umgekehrt aus letzterem die Funktion φ durch Integration bestimmen mit Rücksicht darauf, daß φ für $\varrho = 0$ verschwindet.

§ 4. Grenzgesetz für die Entropie der monochromatischen Strahlung bei geringer Strahlungsdichte.

Aus den bisherigen Beobachtungen über die „schwarze Strahlung" geht zwar hervor, daß das ursprünglich von Hrn. W. Wien für die „schwarze Strahlung" aufgestellte Gesetz

$$\varrho = \alpha \nu^3 e^{-\beta \frac{\nu}{T}}$$

nicht genau gültig ist. Dasselbe wurde aber für große Werte von ν/T sehr vollkommen durch das Experiment bestätigt. Wir legen diese Formel unseren Rechnungen zugrunde, behalten aber im Sinne, daß unsere Resultate nur innerhalb gewisser Grenzen gelten.

Aus dieser Formel ergibt sich zunächst:

$$\frac{1}{T} = -\frac{1}{\beta \nu} \lg \frac{\varrho}{\alpha \nu^3}$$

und weiter unter Benutzung der in dem vorigen Paragraphen gefundenen Beziehung:

$$\varphi(\varrho, \nu) = -\frac{\varrho}{\beta \nu} \left\{ \lg \frac{\varrho}{\alpha \nu^3} - 1 \right\}.$$

Es sei nun eine Strahlung von der Energie E gegeben, deren Frequenz zwischen ν und $\nu + d\nu$ liegt. Die Strahlung nehme das Volumen v ein. Die Entropie dieser Strahlung ist:

$$S = v \varphi(\varrho, \nu) d\nu = -\frac{E}{\beta \nu} \left\{ \lg \frac{E}{v \alpha \nu^3 d\nu} - 1 \right\}.$$

Beschränken wir uns darauf, die Abhängigkeit der Entropie von dem von der Strahlung eingenommenen Volumen zu untersuchen, und bezeichnen wir die Entropie der Strahlung mit S_0, falls dieselbe das Volumen v_0 besitzt, so erhalten wir:

$$S - S_0 = \frac{E}{\beta \nu} \lg \left(\frac{v}{v_0} \right).$$

Diese Gleichung zeigt, daß die Entropie einer monochromatischen Strahlung von genügend kleiner Dichte nach dem gleichen Gesetze mit dem Volumen variiert wie die Entropie eines idealen Gases oder die einer verdünnten Lösung. Die

soeben gefundene Gleichung soll im folgenden interpretiert werden unter Zugrundelegung des von Hrn. Boltzmann in die Physik eingeführten Prinzips, nach welchem die Entropie eines Systems eine Funktion der Wahrscheinlichkeit seines Zustandes ist.

§ 5. Molekulartheoretische Untersuchung der Abhängigkeit der Entropie von Gasen und verdünnten Lösungen vom Volumen.

Bei Berechnung der Entropie auf molekulartheoretischem Wege wird häufig das Wort „Wahrscheinlichkeit" in einer Bedeutung angewendet, die sich nicht mit der Definition der Wahrscheinlichkeit deckt, wie sie in der Wahrscheinlichkeitsrechnung gegeben wird. Insbesondere werden die „Fälle gleicher Wahrscheinlichkeit" häufig hypothetisch festgesetzt in Fällen, wo die angewendeten theoretischen Bilder bestimmt genug sind, um statt jener hypothetischen Festsetzung eine Deduktion zu geben. Ich will in einer besonderen Arbeit zeigen, daß man bei Betrachtungen über thermische Vorgänge mit der sogenannten „statistischen Wahrscheinlichkeit" vollkommen auskommt und hoffe dadurch eine logische Schwierigkeit zu beseitigen, welche der Durchführung des Boltzmannschen Prinzips noch im Wege steht. Hier aber soll nur dessen allgemeine Formulierung und dessen Anwendung auf ganz spezielle Fälle gegeben werden.

Wenn es einen Sinn hat, von der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes eines Systems zu reden, wenn ferner jede Entropiezunahme als ein Übergang zu einem wahrscheinlicheren Zustande aufgefaßt werden kann, so ist die Entropie S_1 eines Systems eine Funktion der Wahrscheinlichkeit W_1 seines momentanen Zustandes. Liegen also zwei nicht miteinander in Wechselwirkung stehende Systeme S_1 und S_2 vor, so kann man setzen:

$$S_1 = \varphi_1(W_1),$$
$$S_2 = \varphi_2(W_2).$$

Betrachtet man diese beiden Systeme als ein einziges System von der Entropie S und der Wahrscheinlichkeit W, so ist:

$$S = S_1 + S_2 = \varphi(W)$$

und

$$W = W_1 \cdot W_2.$$

Die letztere Beziehung sagt aus, daß die Zustände der beiden Systeme voneinander unabhängige Ereignisse sind.

Aus diesen Gleichungen folgt:

$$\varphi(W_1 \cdot W_2) = \varphi_1(W_1) + \varphi_2(W_2)$$

und hieraus endlich

$$\varphi_1(W_1) = C \lg(W_1) + \text{konst.},$$
$$\varphi_2(W_2) = C \lg(W_2) + \text{konst.},$$
$$\varphi(W) = C \lg(W) + \text{konst.}$$

Die Größe C ist also eine universelle Konstante; sie hat, wie aus der kinetischen Gastheorie folgt, den Wert R/N, wobei den Konstanten R und N dieselbe Bedeutung wie oben beizulegen ist. Bedeutet S_0 die Entropie bei einem gewissen Anfangszustande eines betrachteten Systems und W die relative Wahrscheinlichkeit eines Zustandes von der Entropie S, so erhalten wir also allgemein:

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \lg W.$$

Wir behandeln zunächst folgenden Spezialfall. In einem Volumen v_0 sei eine Anzahl (n) beweglicher Punkte (z. B. Moleküle) vorhanden, auf welche sich unsere Überlegung beziehen soll. Außer diesen können in dem Raume noch beliebig viele andere bewegliche Punkte irgendwelcher Art vorhanden sein. Über das Gesetz, nach dem sich die betrachteten Punkte in dem Raume bewegen, sei nichts vorausgesetzt, als daß in bezug auf diese Bewegung kein Raumteil (und keine Richtung) von den anderen ausgezeichnet sei. Die Anzahl der betrachteten (ersterwähnten) beweglichen Punkte sei ferner so klein, daß von einer Wirkung der Punkte aufeinander abgesehen werden kann.

Dem betrachteten System, welches z. B. ein ideales Gas oder eine verdünnte Lösung sein kann, kommt eine gewisse Entropie S_0 zu. Wir denken uns einen Teil des Volumens v_0 von der Größe v und alle n beweglichen Punkte in das Volumen v versetzt, ohne daß an dem System sonst etwas geändert wird. Diesem Zustand kommt offenbar ein anderer Wert der Entropie (S) zu, und wir wollen nun die Entropiedifferenz mit Hilfe des Boltzmannschen Prinzips bestimmen.

Wir fragen: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit des letzterwähnten Zustandes relativ zum ursprünglichen? Oder: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich in einem zufällig herausgegriffenen Zeitmoment alle n in einem gegebenen Volumen v_0 unabhängig voneinander beweglichen Punkte (zufällig) in dem Volumen v befinden?

Für diese Wahrscheinlichkeit, welche eine „statistische Wahrscheinlichkeit" ist, erhält man offenbar den Wert:

$$W = \left(\frac{v}{v_0}\right)^n;$$

man erhält hieraus durch Anwendung des Boltzmannschen Prinzipes:

$$S - S_0 = R\left(\frac{n}{N}\right) \lg\left(\frac{v}{v_0}\right).$$

Es ist bemerkenswert, daß man zur Herleitung dieser Gleichung, aus welcher das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz und das gleichlautende Gesetz des osmotischen Druckes leicht thermodynamisch ableiten kann[1]); keine Voraussetzung über das Gesetz zu machen braucht, nachdem sich die Moleküle bewegen.

§ 6. Interpretation des Ausdruckes für die Abhängigkeit der Entropie der monochromatischen Strahlung vom Volumen nach dem Boltzmannschen Prinzip.

Wir haben in § 4 für die Abhängigkeit der Entropie der monochromatischen Strahlung vom Volumen den Ausdruck gefunden:

$$S - S_0 = \frac{E}{\beta\nu} \lg\left(\frac{v}{v_0}\right).$$

Schreibt man diese Formel in der Gestalt:

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \lg\left[\left(\frac{v}{v_0}\right)^{\frac{N}{R}\frac{E}{\beta\nu}}\right]$$

1) Ist E die Energie des Systems, so erhält man:

$$-d(E - TS) = p\,dv = T\,dS = R\frac{n}{N}\frac{dv}{v};$$

also

$$pv = R\frac{n}{N}T.$$

und vergleicht man sie mit der allgemeinen, das Boltzmannsche Prinzip ausdrückenden Formel

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \lg W,$$

so gelangt man zu folgendem Schluß:

Ist monochromatische Strahlung von der Frequenz ν und der Energie E in das Volumen v_0 (durch spiegelnde Wände) eingeschlossen, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich in einem beliebig herausgegriffenen Zeitmoment die ganze Strahlungsenergie in dem Teilvolumen v des Volumens v_0 befindet:

$$W = \left(\frac{v}{v_0}\right)^{\frac{N}{R}\frac{E}{\beta\nu}}.$$

Hieraus schließen wir weiter:

Monochromatische Strahlung von geringer Dichte (innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Wienschen Strahlungsformel) verhält sich in wärmetheoretischer Beziehung so, wie wenn sie aus voneinander unabhängigen Energiequanten von der Größe $R\beta\nu/N$ bestünde.

Wir wollen noch die mittlere Größe der Energiequanten der „schwarzen Strahlung" mit der mittleren lebendigen Kraft der Schwerpunktsbewegung eines Moleküls bei der nämlichen Temperatur vergleichen. Letztere ist $\frac{3}{2}(R/N)T$, während man für die mittlere Größe des Energiequantums unter Zugrundelegung der Wienschen Formel erhält:

$$\frac{\int_0^\infty \alpha\nu^3 e^{-\frac{\beta\nu}{T}} d\nu}{\int_0^\infty \frac{N}{R\beta\nu} \alpha\nu^3 e^{-\frac{\beta\nu}{T}} d\nu} = 3\frac{R}{N}T.$$

Wenn sich nun monochromatische Strahlung (von hinreichend kleiner Dichte) bezüglich der Abhängigkeit der Entropie vom Volumen wie ein diskontinuierliches Medium verhält, welches aus Energiequanten von der Größe $R\beta\nu/N$ besteht, so liegt es nahe, zu untersuchen, ob auch die Gesetze der

Erzeugung und Verwandlung des Lichtes so beschaffen sind wie wenn das Licht aus derartigen Energiequanten bestünde Mit dieser Frage wollen wir uns im folgenden beschäftigen.

§ 7. Über die Stokessche Regel.

Es werde monochromatisches Licht durch Photolumineszen in Licht anderer Frequenz verwandelt und gemäß dem ebe erlangten Resultat angenommen, daß sowohl das erzeugend wie das erzeugte Licht aus Energiequanten von der Größ $(R/N)\beta\nu$ bestehe, wobei ν die betreffende Frequenz bedeutet Der Verwandlungsprozeß wird dann folgendermaßen zu deute sein. Jedes erzeugende Energiequant von der Frequenz ν wird absorbiert und gibt — wenigstens bei genügend kleine Verteilungsdichte der erzeugenden Energiequanten — für sic allein Anlaß zur Entstehung eines Lichtquants von de Frequenz ν_2; eventuell können bei der Absorption des er zeugenden Lichtquants auch gleichzeitig Lichtquanten von de Frequenzen ν_3, ν_4 etc. sowie Energie anderer Art (z. B. Wärm entstehen. Unter Vermittelung von was für Zwischenprozesse dies Endresultat zustande kommt, ist gleichgültig. Wenn di photolumineszierende Substanz nicht als eine beständige Quell von Energie anzusehen ist, so kann nach dem Energieprinzi die Energie eines erzeugten Energiequants nicht größer sei als die eines erzeugenden Lichtquants; es muß also die Be zeichnung gelten:

$$\frac{R}{N}\beta\nu_2 \leqq \frac{R}{N}\beta\nu_1$$

oder

$$\nu_2 \leqq \nu_1 .$$

Dies ist die bekannte Stokessche Regel.

Besonders hervorzuheben ist, daß bei schwacher Belichtun die erzeugte Lichtmenge der erregenden unter sonst gleiche Umständen nach unserer Auffassung der erregenden Licht stärke proportional sein muß, da jedes erregende Energiequan einen Elementarprozeß von der oben angedeuteten Art ver ursachen wird, unabhängig von der Wirkung der anderen er regenden Energiequanten. Insbesondere wird es keine unter Grenze für die Intensität des erregenden Lichtes geben, unter halb welcher das Licht unfähig wäre, lichterregend zu wirke

Abweichungen von der Stokesschen Regel sind nach der dargelegten Auffassung der Phänomene in folgenden Fällen denkbar:

1. wenn die Anzahl der gleichzeitig in Umwandlung begriffenen Energiequanten pro Volumeneinheit so groß ist, daß ein Energiequant des erzeugten Lichtes seine Energie von mehreren erzeugenden Energiequanten erhalten kann;

2. wenn das erzeugende (oder erzeugte) Licht nicht von derjenigen energetischen Beschaffenheit ist, die einer „schwarzen Strahlung" aus dem Gültigkeitsbereich des Wienschen Gesetzes zukommt, wenn also z. B. das erregende Licht von einem Körper so hoher Temperatur erzeugt ist, daß für die in Betracht kommende Wellenlänge das Wiensche Gesetz nicht mehr gilt.

Die letztgenannte Möglichkeit verdient besonderes Interesse. Nach der entwickelten Auffassung ist es nämlich nicht ausgeschlossen, daß eine „nicht Wiensche Strahlung" auch in großer Verdünnung sich in energetischer Beziehung anders verhält als eine „schwarze Strahlung" aus dem Gültigkeitsbereich des Wienschen Gesetzes.

§ 8. Über die Erzeugung von Kathodenstrahlen durch Belichtung fester Körper.

Die übliche Auffassung, daß die Energie des Lichtes kontinuierlich über den durchstrahlten Raum verteilt sei, findet bei dem Versuch, die lichtelektrischen Erscheinungen zu erklären, besonders große Schwierigkeiten, welche in einer bahnbrechenden Arbeit von Hrn. Lenard dargelegt sind.[1])

Nach der Auffassung, daß das erregende Licht aus Energiequanten von der Energie $(R/N)\beta\nu$ bestehe, läßt sich die Erzeugung von Kathodenstrahlen durch Licht folgendermaßen auffassen. In die oberflächliche Schicht des Körpers dringen Energiequanten ein, und deren Energie verwandelt sich wenigstens zum Teil in kinetische Energie von Elektronen. Die einfachste Vorstellung ist die, daß ein Lichtquant seine ganze Energie an ein einziges Elektron abgibt; wir wollen annehmen, daß dies vorkomme. Es soll jedoch nicht ausgeschlossen sein, daß Elektronen die Energie von Lichtquanten nur teilweise aufnehmen. Ein im Innern des Körpers mit kinetischer Energie

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 8. p. 169 u. 170. 1902.

versehenes Elektron wird, wenn es die Oberfläche erreicht hat, einen Teil seiner kinetischen Energie eingebüßt haben. Außerdem wird anzunehmen sein, daß jedes Elektron beim Verlassen des Körpers eine (für den Körper charakteristische) Arbeit P zu leisten hat, wenn es den Körper verläßt. Mit der größten Normalgeschwindigkeit werden die unmittelbar an der Oberfläche normal zu dieser erregten Elektronen den Körper verlassen. Die kinetische Energie solcher Elektronen ist

$$\frac{R}{N}\beta\nu - P.$$

Ist der Körper zum positiven Potential Π geladen und von Leitern vom Potential Null umgeben und ist Π eben imstande, einen Elektrizitätsverlust des Körpers zu verhindern, so muß sein:

$$\Pi\varepsilon = \frac{R}{N}\beta\nu - P,$$

wobei ε die elektrische Masse des Elektrons bedeutet, oder

$$\Pi E = R\beta\nu - P',$$

wobei E die Ladung eines Grammäquivalentes eines einwertigen Ions und P' das Potential dieser Menge negativer Elektrizität in bezug auf den Körper bedeutet.[1])

Setzt man $E = 9{,}6 \cdot 10^3$, so ist $\Pi \cdot 10^{-8}$ das Potential in Volts, welches der Körper bei Bestrahlung im Vakuum annimmt.

Um zunächst zu sehen, ob die abgeleitete Beziehung der Größenordnung nach mit der Erfahrung übereinstimmt, setzen wir $P' = 0$, $\nu = 1{,}03 \cdot 10^{15}$ (entsprechend der Grenze des Sonnenspektrums nach dem Ultraviolett hin) und $\beta = 4{,}866 \cdot 10^{-11}$. Wir erhalten $\Pi \cdot 10^7 = 4{,}3$ Volt, welches Resultat der Größenordnung nach mit den Resultaten von Hrn. Lenard übereinstimmt.[2])

Ist die abgeleitete Formel richtig, so muß Π, als Funktion der Frequenz des erregenden Lichtes in kartesischen Koordinaten dargestellt, eine Gerade sein, deren Neigung von der Natur der untersuchten Substanz unabhängig ist.

1) Nimmt man an, daß das einzelne Elektron durch das Licht aus einem neutralen Molekül unter Aufwand einer gewissen Arbeit losgelöst werden muß, so hat man an der abgeleiteten Beziehung nichts zu ändern; nur ist dann P' als Summe von zwei Summanden aufzufassen.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 8. p. 165 u. 184. Taf. I, Fig. 2. 1902.

Mit den von Hrn. Lenard beobachteten Eigenschaften der lichtelektrischen Wirkung steht unsere Auffassung, soweit ich sehe, nicht im Widerspruch. Wenn jedes Energiequant des erregenden Lichtes unabhängig von allen übrigen seine Energie an Elektronen abgibt, so wird die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen, d. h. die Qualität der erzeugten Kathodenstrahlung von der Intensität des erregenden Lichtes unabhängig sein; andererseits wird die Anzahl der den Körper verlassenden Elektronen der Intensität des erregenden Lichtes unter sonst gleichen Umständen proportional sein.[1])

Über die mutmaßlichen Gültigkeitsgrenzen der erwähnten Gesetzmäßigkeiten wären ähnliche Bemerkungen zu machen wie bezüglich der mutmaßlichen Abweichungen von der Stokesschen Regel.

Im vorstehenden ist angenommen, daß die Energie wenigstens eines Teiles der Energiequanten des erzeugenden Lichtes je an ein einziges Elektron vollständig abgegeben werde. Macht man diese naheliegende Voraussetzung nicht, so erhält man statt obiger Gleichung die folgende:

$$\Pi E + P' \leqq R\beta\nu.$$

Für die Kathodenlumineszenz, welche den inversen Vorgang zu dem eben betrachteten bildet, erhält man durch eine der durchgeführten analoge Betrachtung:

$$\Pi E + P' \geqq R\beta\nu.$$

Bei den von Hrn. Lenard untersuchten Substanzen ist PE stets bedeutend größer als $R\beta\nu$, da die Spannung, welche die Kathodenstrahlen durchlaufen haben müssen, um eben sichtbares Licht erzeugen zu können, in einigen Fällen einige Hundert, in anderen Tausende von Volts beträgt.[2]) Es ist also anzunehmen, daß die kinetische Energie eines Elektrons zur Erzeugung vieler Lichtenergiequanten verwendet wird.

§ 9. Über die Ionisierung der Gase durch ultraviolettes Licht.

Wir werden anzunehmen haben, daß bei der Ionisierung eines Gases durch ultraviolettes Licht je ein absorbiertes Licht-

1) P. Lenard, l. c. p. 150 und p. 166—168.
2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 469. 1903.

energiequant zur Ionisierung je eines Gasmoleküles verwendet wird. Hieraus folgt zunächst, daß die Ionisierungsarbeit (d. h. die zur Ionisierung theoretisch nötige Arbeit) eines Moleküles nicht größer sein kann als die Energie eines absorbierten wirksamen Lichtenergiequantes. Bezeichnet man mit J die (theoretische) Ionisierungsarbeit pro Grammäquivalent, so muß also sein:

$$R\beta\nu \geqq J.$$

Nach Messungen Lenards ist aber die größte wirksame Wellenlänge für Luft ca. $1{,}9 \cdot 10^{-5}$ cm, also

$$R\beta\nu = 6{,}4 \cdot 10^{12} \text{ Erg} \geqq J.$$

Eine obere Grenze für die Ionisierungsarbeit gewinnt man auch aus den Ionisierungsspannungen in verdünnten Gasen. Nach J. Stark[1]) ist die kleinste gemessene Ionisierungsspannung (an Platinanoden) für Luft ca. 10 Volt.[2]) Es ergibt sich also für J die obere Grenze $9{,}6 \cdot 10^{12}$, welche nahezu gleich der eben gefundenen ist. Es ergibt sich noch eine andere Konsequenz, deren Prüfung durch das Experiment mir von großer Wichtigkeit zu sein scheint. Wenn jedes absorbierte Lichtenergiequant ein Molekül ionisiert, so muß zwischen der absorbierten Lichtmenge L und der Anzahl j der durch dieselbe ionisierten Grammoleküle die Beziehung bestehen:

$$j = \frac{L}{R\beta\nu}.$$

Diese Beziehung muß, wenn unsere Auffassung der Wirklichkeit entspricht, für jedes Gas gelten, welches (bei der betreffenden Frequenz) keine merkliche nicht von Ionisation begleitete Absorption aufweist.

Bern, den 17. März 1905.

1) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen p. 57. Leipzig 1902.

2) Im Gasinnern ist die Ionisierungsspannung für negative Ionen allerdings fünfmal größer.

(Eingegangen 18. März 1905.)

7. *Flammenröhre für akustische Beobachtungen; von H. Rubens und O. Krigar-Menzel.*

1. Beschreibung des Apparates und der Beobachtungsmethode.

Die außerordentlich große Empfindlichkeit, welche mit sehr geringem Überdruck brennende Gasflammen gegen innere und äußere Druckänderungen aufweisen und welche ausreicht, um die atmosphärische Druckänderung bereits bei einer Höhenänderung von einigen Zentimetern deutlich hervortreten zu lassen[1]), hat uns dazu veranlaßt, solche Flammen zum Studium stehender Schallwellen zu verwenden. Will man die Empfindlichkeit dieser Flammen voll ausnutzen, so muß man freilich auf die Anwendung Königscher Membrankapseln verzichten. Man ist dann genötigt, die Schallschwingungen im Leuchtgas selbst vor sich gehen zu lassen, was jedoch im vorliegenden

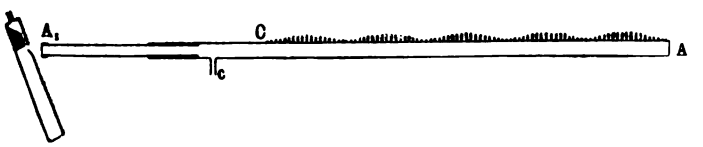


Fig. 1.

Fall keine Schwierigkeit bietet. Wir benutzten bei unseren Versuchen ein etwa 4 m langes, 8 cm weites Messingrohr AA_1, Fig. 1, welches an dem einen Ende durch eine 2 mm dicke Messingplatte A, auf dem anderen durch eine Schweinsblase A_1 verschlossen war.[2]) Vermöge eines Posaunenauszuges konnte die Gesamtlänge des Rohres um etwa 50 cm verändert werden. Seitlich mündete bei c ein Ansatzrohr, welches zur Gaszuführung diente. Auf der am höchsten gelegenen Seitenlinie des Rohres befand sich eine geradlinige Lochreihe von etwa 100 Löchern von 2 mm Weite, welche in gleichen Abständen

1) U. Behn, Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterricht **16**. p. 129. 1903

2) Statt der Schweinsblase kann man sich auch einer dünnen Gummimembran bedienen.

von 3 cm in die Rohrwand gebohrt waren. Hat man das Leuchtgas etwa 2 Min. lang durch den Rohrstutzen *c* eintreten lassen, so kann man ohne Explosionsgefahr die kleinen Flammen entzünden. Man reguliert nun den Gasdruck durch langsames Schließen des Hahnes derart, daß die kleinen Gasflämmchen etwa 1 cm hoch sind und noch mit deutlich erkennbarer gelber Spitze brennen.[1])

Läßt man nunmehr eine Schallquelle in der Nähe der Membran *A* z. B. eine mit Resonanzkasten versehene Stimmgabel ertönen, so bilden sich in dem Rohre stehende Wellen, welche sich mit überraschender Schönheit und Schärfe durch die verschiedene Helligkeit und Größe der einzelnen Flämmchen dokumentieren. Die ganze Rohrlänge zwischen *A* und *C* erscheint dann in gleich lange Strecken geteilt, deren jede einer halben Welle entspricht. In der Mitte einer solchen Strecke brennen die Flammen um einige Zentimeter höher und mit leuchtender Helligkeit; an den Enden sind die Flämmchen sehr klein und dunkel.

Ist die Schallerregung eine sehr kräftige, so entsteht, wie man das erwarten würde, am Rohrende *A* an der Stelle der größten Druckschwankung ein Helligkeitsmaximum, und es folgen die übrigen Helligkeitsmaxima in Abständen von $\lambda/2$. Die Flammen besitzen, wie man sich mit Hilfe des rotierenden Spiegels leicht überzeugen kann, vibratorischen Charakter. Tönt dagegen die Schallquelle schwächer, so ist die beobachtete Erscheinung genau die umgekehrte. Jetzt entsteht in dem Rohrende *A* ein Helligkeitsminimum, und alle Helligkeitsmaxima wandern von den Stellen stärkster Druckschwankung in die Stellen stärkster Bewegung. Im rotierenden Spiegel betrachtet, erscheinen die Flammen jetzt vollkommen kontinuierlich. Am schönsten erkennt man den Übergang aus der ersten Erscheinung in die zweite bei dem Abklingen einer stark angeschlagenen Stimmgabel oder Glocke. Bei mäßig angeschlagenen Stimmgabeln oder Glocken, sowie bei nicht zu stark angeblasenen Pfeifen erhält man stets nur den zweiten

1) Da sich der Gasdruck von *C* nach *A* hin verringert, so brennen bei genau horizontaler Lage des Rohres die Flämmchen bei *A* etwas kleiner als bei *C*. Durch eine sehr geringe Neigung des Rohres läßt sich jedoch diese Ungleichmäßigkeit beseitigen.

Zustand, und dieser kann beliebig lange bestehen, so daß man ihn keinesfalls als eine Reaktion auf den ersten Zustand auffassen kann; vielmehr ist es wahrscheinlich, daß der zweite Zustand immer vorhanden ist und nur bei sehr starker Tonerregung von dem ersten überdeckt wird.

Die Erscheinungen des ersten Zustandes, welcher durch stark leuchtende, vibrierende Flammen in den Stellen größter Dichtigkeitsänderung charakterisiert ist, entsprechen völlig den Erwartungen, welche man sich mit Hilfe der elementaren Wellentheorie bildet. Schwieriger ist es, eine ausreichende Erklärung für das Zustandekommen des zweiten Zustandes zu geben. Zuerst vermuteten wir, daß der zweite Zustand wesentlich durch das Vorhandensein der oberen Lochreihe bedingt werde. Zur Prüfung dieser Ansicht wurden zuerst zwei Drittel aller Löcher verstopft, so daß nur noch jedes dritte Flämmchen brannte. Die Erscheinungen blieben jedoch merklich dieselben wie zuvor. Sie blieben auch noch ungeändert, als nochmals die Hälfte aller noch vorhandenen Löcher geschlossen wurde, und als endlich nur noch einige wenige Flämmchen brannten. Es ist hiernach nicht wahrscheinlich, daß die Lochreihe die wesentliche Ursache für die paradoxen Vorgänge bei dem zweiten Zustande bildet.

Ferner ist hervorzuheben, daß nur für hinreichend hohe Töne sich dasjenige normale Flammenbild zeigt, welches longitudinalen Schwingungen der Gassäule im Rohre entspricht: Jede Halbwelle $\lambda/2$ erzeugt dann ihr Flammenmaximum und -minimum, und das Produkt aus λ und der Schwingungszahl n liefert einen plausiblen Wert der Schallgeschwindigkeit im warmen Leuchtgas. Geringe Verschiedenheiten können dabei unbedenklich auf Ungenauigkeiten der Längenmessungen und auf Temperaturveränderungen des Gases zurückgeführt werden. Geht man aber unter eine gewisse Tongrenze hinab, so erhält man zunächst zwar auch noch deutlich meßbare Halbwellen auf der Flammenreihe, aber das daraus berechnete Produkt $\lambda . n$ übersteigt in grober Weise die Schallgeschwindigkeit. Man kann daher in dieser Tonregion nur noch von einer scheinbaren — abnorm verlängerten — Wellenlänge reden. Bei noch tieferen Tönen hört die Wellenform des Flammenbildes gänzlich auf; man erhält dann eine ziemlich gleichmäßige Erhöhung

der Flammenreihe vom geschlossenen Röhrenende an. Daß nun diese eigentümlichen Abweichungen wesentlich durch die Lochreihe verursacht werden, zeigte sich durch zwei verschiedene Versuche. Erstens reichte die Region der „normalen" Wellenlängen bis zu tieferen Tönen, wenn jedes zweite Loch verstopft wurde, und zu noch tieferen, wenn nur noch jedes vierte Loch offen gelassen wurde. Zweitens zeigten drei sonst gleiche Flammenröhren mit Löchern von bez. 2,5, 1,7, 1 mm Durchmesser normale Wellenlängen bis herab zu den Schwingungszahlen bez. 1000, 500, 250.

Trotz der Erweiterung des verwendbaren Tongebietes bei engeren Löchern wird man doch gut tun, solche von mindestens 1,5 mm Durchmesser zu benutzen und sich lieber auf höhere Töne zu beschränken, denn bei engeren Löchern erhält man stärkeren Überdruck des Gases im Rohre, welcher die Empfindlichkeit des Apparates stark beeinträchtigt.

Eine andere eigentümliche Erscheinung verdient gleichfalls hervorgehoben zu werden. Sowohl bei dem Schwingungsvorgang des ersten wie des zweiten Zustandes zeigt die mittlere Leuchtkraft und der gesamte Gaskonsum der kleinen Flammen eine deutliche Erhöhung gegenüber dem Ruhezustande und diese Steigerung ist um so größer, je stärker die Schallquelle tönt. Nach länger andauerndem starken Tönen brennen daher sämtliche Flämmchen etwas kleiner, bis sich nach einiger Zeit der normale Zustand wieder herstellt. Bei sehr geringer Gaszuführung und andauernder Schallerregung kann man es erreichen, daß die Flämmchen an den Stellen der Minima noch während des Tönens erlöschen.

Da man die Intensität der meisten Schallquellen nicht beliebig steigern, wohl aber beliebig schwächen kann, die zweite Erscheinung aber bereits bei sehr geringen Schallstärken deutlich zu beobachten ist, so bildet sie für uns das bei weitem wichtigere Beobachtungsmittel.

Durch Verlängerung der Flammenröhre von 4 auf 8 m haben wir uns davon überzeugt, daß die Resonanz des Rohres auf die von uns beobachteten Phänomene keinen merklichen Einfluß ausübt. Ebenso scheint auch der sehr tiefliegende Eigenton der Membran die Erscheinungen nicht zu stören.

Ein Einfluß des Materiales und der Spannung der Membran ist nicht hervorgetreten.

2. Theoretisches.

Die in dem vorstehenden Abschnitt beschriebenen paradoxen Erscheinungen sind folgende:

1. Die Flammenmaxima liegen in dem „zweiten Zustand" über den Stellen stärkster longitudinaler Bewegung der mitschwingenden Gassäule, die Minima über den Knoten, in denen die gewöhnlichen Druckoszillationen stehender Wellen am stärksten sind.

2. Die hellen Flammen über den Bäuchen der Bewegung brennen ruhig, während im „ersten Zustande" die hohen Flammen über den Knoten deutlich oszillieren, wenn es gelingt, diesen Zustand hinreichend lange aufrecht zu erhalten.

3. Es wird während der Resonanz im ganzen mehr Gas aus den Löchern getrieben als im stummen Zustande; die größere Gesamthelligkeit der Flammen beweist dies.

4. Die Flammenröhre liefert richtige Werte der Wellenlängen nur bis zu einer unteren Grenze der Schwingungszahlen. Diese hängt ab von der Weite der Löcher und ihrer Zahl pro Längeneinheit.

Beim Anblick des zweiten Zustandes kommt man auf die Vermutung, daß in den Bewegungsbäuchen dauernd ein höherer Druck herrschen müsse als derjenige, um welchen in den Knoten die Druckoszillationen stattfinden. Eine solche Annahme ist aber unvereinbar mit der bekannten Wellengleichung, welche sowohl für die Verdichtung wie für das Geschwindigkeitspotential ebener, reibungsloser, wirbelfreier Schwingungen gelten muß. Auch die Zuhilfenahme von Gliedern zweiter Ordnung aus den hydrodynamischen Grundgleichungen Eulers schafft dieser Annahme keine Berechtigung, ist übrigens wegen der Schwäche der Resonanzschwingung von vornherein abzuweisen.

Der „zweite Zustand" wird offenbar verursacht durch die Reibung der longitudinal schwingenden Gasmasse an der Röhrenwand. Diese Reibung verhindert, daß die der Wand anliegende Schicht die normale Geschwindigkeit annimmt, welche in den axialen Schichten ungestört zur Ausbildung gelangt. Die dadurch bewirkte Schiebung der Gasschichten erzeugt in den

peripherischen Gegenden der Gassäule Wirbel, welche die Gasmassen gegen die Röhrenwand hin drängen und dort eine Überfüllung, einen Überdruck erzeugen. Wenn man annehmen darf, daß das direkt an die Wand anstoßende Gas dort fest haftet, also gar keine Geschwindigkeit annimmt, so kann man wohl den Überdruck nach jener Regel schätzen, welche den Unterschied zwischen hydrostatischem und hydrodynamischem Drucke angibt gleich der halben Dichtigkeit, multipliziert mit dem Quadrat der Geschwindigkeit des frei strömenden Gases. Es mag sein, daß zu den Zeiten der Umkehr der Geschwindigkeit der Überdruck in den peripheren Schichten der Bäuche jedesmal schwindet, so daß auch diese Erscheinung oszillatorisch ist. Die Flämmchen reagieren aber im „zweiten Zustande" überhaupt nicht mehr auf die schnellen und schwachen Oszillationen, sondern zeigen dann nur den lokalen zeitlichen Mittelwert des Druckes an. Das Charakteristische des Vorganges besteht aber darin, daß die Geschwindigkeit zwar ihr Vorzeichen wechselt, daß der Überdruck aber beidemal positiv wird, wie das bei einer vom Quadrate der Geschwindigkeit abhängigen Erscheinung zu erwarten ist. Darum ist der zeitliche Mittelwert des Druckes an diesen Stellen höher, während in den Knoten Verdichtung und Verdünnung abwechseln, und ein niederer Mitteldruck entsteht.

Bei weiten Röhren (Durchmesser 8 cm) nehmen die Stellen merklichen Überdruckes gewiß nur einen bescheidenen Bruchteil des Röhrenvolumens ein; deshalb erzeugt die Gasanhäufung in ihnen nur eine geringe Verminderung des Mitteldruckes in den übrigen Gebieten, welcher überdies durch Zuführung neuer Gasmengen immer wieder reguliert wird. Die Flammen brennen daher über den Knoten zwar schwächer als im stummen Zustande (sie werden blau), aber dieser Unterschied ist bei weitem nicht so bedeutend wie bei den etwa zu fünffacher Höhe anwachsenden Flammen über den Bäuchen. Macht man die Versuche bei geschlossenem Gashahn, so sinkt der Mitteldruck bald unter 1 Atm. Daß die Flammen über den Knoten dann schon während der Resonanz erlöschen, findet hierin seine Erklärung.

Der mittlere Überdruck, welcher im zweiten Zustande die Flammen in die Höhe treibt, ist auf weniger als $^1/_{100}$ mm

Quecksilbersäule zu schätzen. Man kann nämlich die gleiche Flammendifferenz, welche bei guter Resonanz und mäßig starker Tonquelle auftritt zwischen Bäuchen und Knoten, auf statische Weise zwischen der ersten und letzten Flamme herstellen, indem man das geschlossene Röhrenende um etwa 10 cm hebt. Der Überdruck ist dann gleich der Differenz einer Luftsäule von Zimmertemperatur und einer Leuchtgassäule von etwa 50° C., beide von 10 cm Höhe. Die Zimmerluft hat die Dichtigkeit 0,00120, das Leuchtgas, bezogen auf Normalluft, das spezifische Gewicht 0,42, also die Dichtigkeit bei 50° C.

$$(1) \qquad \mu_0 = 0{,}42 \,.\, 0{,}001\,293 \cdot \frac{273}{323} = 4{,}6 \,.\, 10^{-4} \,\frac{g}{cm^3} \,.$$

Der Überdruck beträgt deshalb

$$(1a) \qquad \Delta p = (12{,}0 - 4{,}6) \,.\, 10^{-4} \,.\, 981 \,.\, 10 = 7{,}26 \,\frac{\text{Dyn}}{cm^2} \,.$$

Das sind 0,0055 mm Quecksilbersäule.

Darf man im zweiten Flammenzustande den Überdruck in den an der Bewegung gehemmten Wandschichten der Bäuche als Differenz des hydrostatischen und hydrodynamischen Druckes ansehen, so erlaubt der Zahlenwert von Δp in Gleichung (1a) alle Größen der Resonanzschwingung zu berechnen.

Die Verdichtung σ der stehenden ebenen Wellen in der Röhre folgt bei einem einfachen Ton von der Schwingungsdauer T und der Wellenlänge in warmem Leuchtgas λ der Gleichung:

$$(2) \qquad \sigma = A \,.\, \cos 2\pi \frac{x}{\lambda} \cdot \sin 2\pi \frac{t}{T} \,.$$

Dabei ist A die maximale Verdichtung in den Knoten, x die Abszisse auf der Röhrenachse, gemessen vom geschlossenen Ende, und t die fortschreitende Zeit.

Das Quadrat der Schallgeschwindigkeit ist:

$$(3) \qquad c^2 = \frac{\varkappa p_0}{\mu_0} \,,$$

wo $\varkappa$ das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen bedeutet (für Methan ist $\varkappa = 1{,}27$), p_0 den mittleren Druck von rund einer Atmo-

sphäre $= 10^6 \frac{\text{Dyn}}{\text{cm}^2}$ angibt, und μ_0 aus Gleichung (1) bek ist. Es besteht noch die Beziehung

$$\lambda = c \,.\, T. \tag{3 a}$$

Der oszillierende Druck ist $p = p_0(1 + \varkappa \,.\, \sigma)$, also i Gleichung (2)

$$p = p_0 + \varkappa p_0 A \cos 2\pi \frac{x}{\lambda} \sin 2\pi \frac{t}{T} \,. \tag{4}$$

Die hydrodynamische Grundgleichung von Euler für kl Geschwindigkeiten u lautet:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = - \frac{1}{\mu_0} \frac{\partial p}{\partial x} \,. \tag{5}$$

Differenziert man Gleichung (4) nach x und setzt den druck für $\partial p / \partial x$ ein, so ist unter Hinblick auf Gleichun

$$\frac{\partial u}{\partial t} = + \frac{2\pi}{\lambda} c^2 A \sin 2\pi \frac{x}{\lambda} \sin 2\pi \frac{t}{T} \,. \tag{5 a}$$

Diese Gleichung integrieren wir nach t und setzen Integrationskonstante, welche die ganz unbedeutende Strö im Rohre bedeutet, gleich 0; dann kommt:

$$u = - \frac{T}{2\pi} \cdot \frac{2\pi}{\lambda} c^2 A \sin 2\pi \frac{x}{\lambda} \cos 2\pi \frac{t}{T} \,, \tag{6}$$

oder mit Hinblick auf Gleichung (3 a):

$$u = - c A \sin 2\pi \frac{x}{\lambda} \cos 2\pi \frac{t}{T} \,. \tag{6 a}$$

Nochmals nach der Zeit integriert, erhalten wir die rückungen ξ der Gasteilchen:

$$\xi = - \frac{1}{2\pi} T c A \sin 2\pi \frac{x}{\lambda} \sin 2\pi \frac{t}{T} \,. \tag{7}$$

Aus Gleichung (6 a) folgt der Mittelwert des Geschwi keitsquadrates in den Bäuchen:

$$\overline{u^2} = \tfrac{1}{2} c^2 A^2 \,. \tag{8}$$

Der mittlere Überschuß des statischen Wanddruckes den dynamischen Axialdruck ist nun $\Delta p = \frac{1}{2} \mu_0 \overline{u^2}$, also i Gleichungen (8) und (3)

$$\Delta p = \frac{1}{4} \varkappa p_0 A^2 \,. \tag{9}$$

Diese Formel in Verbindung mit dem Zahlwert aus Gleichung (1a) liefert den Schlüssel zu allen folgenden Angaben.

Die maximale Verdichtung A ist nach Gleichungen (9) und (1a)

$$A = 2\sqrt{\frac{\Delta p}{\varkappa p_0}} = 2 \cdot \sqrt{\frac{7{,}26}{1{,}27 \cdot 10^6}} = 4{,}78 \cdot 10^{-3}. \tag{10}$$

Die maximale Geschwindigkeit in den *nicht* gehemmten axialen Schichten ergibt sich aus Gleichung (6a)

$$\left\{ \begin{aligned} u_{max} = c\,A &= \sqrt{\frac{\varkappa p_0}{\mu_0}} \cdot 2\sqrt{\frac{\Delta p}{\varkappa p_0}} = 2\sqrt{\frac{\Delta p}{\mu_0}} \\ &= \sqrt{\frac{7{,}26}{4{,}6 \cdot 10^{-4}}} = 251{,}5\,\frac{\text{cm}}{\text{sec}}. \end{aligned} \right. \tag{11}$$

Die Amplituden oder maximalen Verrückungen folgen aus Gleichung (7)

$$\xi_{max} = \frac{1}{2\pi}\,T c\,A. \tag{12}$$

Wählt man als Beispiel den Ton c''' mit der Periode $T = {}^1/_{1000}$ sec, so erhält man aus Gleichungen (12) und (11)

$$\xi_{max} = \frac{1}{2\pi}\,10^{-3} \cdot 251{,}5 = 0{,}040 \text{ cm}. \tag{12a}$$

Ungefähr von dieser Größe dürften auch die Exkursionen der Membran am offenen Röhrenende sein.

Die Druckoszillationen in den Knoten erreichen nach Gleichung (4) die Werte

$$\delta p = \pm\, \varkappa p_0\, A, \tag{13}$$

also nach Gleichung (10)

$$\delta p = \pm\, 1{,}27 \cdot 10^6 \cdot 4{,}78 \cdot 10^{-3} = 6{,}03 \cdot 10^3\,\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}^2}. \tag{13a}$$

Sie sind also etwas über 400 mal so groß als die in den peripheren Schichten der Bäuche auftretenden Druckschwankungen; aber sie spielen, abwechselnd positiv und negativ, um den Normaldruck, während die viel schwächeren im Mittel einen Überdruck geben. Dadurch erklärt es sich, daß die Flammen im „ersten Zustande", wo die Erregung überdies noch viel kräftiger ist als bei der hier angenommenen Schätzung, den Druckoszillationen folgen und über den Knoten vibrierend

brennen, während dies im „zweiten Zustande" nicht mehr zustande kommt, sondern nur noch der kleine mittlere Überdruck wirksam bleibt.

Dies zur Erklärung der ersten drei Punkte; zur Erläuterung des vierten dient folgende Betrachtung.

Es ist unmöglich anzunehmen, daß durch die Seitenlöcher die Länge longitudinaler Wellen vergrößert werde, denn selbst in seitlich ganz unbegrenzten freien Lufträumen tritt dergleichen nicht ein. Dagegen darf man behaupten, daß durch den Einfluß der Lochreihe die Schallbewegung aufhört, rein longitudinal zu sein. Dieser Einfluß muß aber um so eingreifender sein, je weiter die Löcher sind, und je mehr davon auf eine Wellenlänge entfallen; nämlich die durch die Öffnungen seitlich ein- und austretenden, also von der Longitudinalrichtung abgelenkten Stromfäden müssen sich dann tiefer ins Innere des Rohres erstrecken, können sogar auf die gegenüberliegende Röhrenwandung stoßen, und dadurch bewirken, daß an den Knotenstellen, wo in ganz geschlossenen Röhren die Bewegung verschwindet, sich nunmehr ein ausgedehnteres Gebiet einschiebt, in welchem transversale Bewegung vorherrscht.

Eine exakte Berechnung der Schwingungsform ist wohl sehr schwierig; die Ansätze dazu, welche bei Helmholtz (Luftschwingungen in offenen Röhren, Abschnitt über die Tonhöhe von Resonatoren) zu finden sind, lassen sich nicht direkt auf diesen Fall übertragen, weil hier nicht alle Dimensionen des eingeschlossenen und durch kleine Löcher mit der freien Luft kommunizierenden Raumes als klein gegen die Wellenlänge angenommen werden dürfen.

3. Versuche.

Wir haben mit der Flammenröhre eine große Anzahl von Versuchen ausgeführt, von denen wir die auffälligsten und die lehrreichsten hier beschreiben wollen. Es ist dabei nicht zu vermeiden, daß des Zusammenhanges wegen einiges angeführt wird, was schon im vorhergehenden zur Erklärung der Methode erwähnt wurde.

1. Stellt man sich in der Entfernung von 1,5 bis 2 m vor die Rohrmitte und führt mit der Handfläche oder mit einem

Fächer einen nach der Röhre hin gerichteten Schlag durch die Luft, so zeigt sich folgendes: Die ganze Flammenreihe erleidet eine momentan eintretende Helligkeitsschwankung, ohne im geringsten dabei seitwärts zu flackern. Erst viel später (nach 1—2 Sek.) beginnen die Flammen dann plötzlich heftig zu flackern. Es ist klar, daß die erste Schwankung von der mit Schallgeschwindigkeit fortschreitenden Druckwelle herrührt, während das nachher beobachtete Flackern infolge der viel langsameren Luftströmungen eintritt.

2. Nähert man die Resonanzkastenöffnung einer stark tönenden tieferen Stimmgabel ($c' = 256$) von außen einer Stelle der Flammenreihe, so werden die unmittelbar davor liegenden Flämmchen bedeutend verlängert und oszillieren lebhaft, während zu beiden Seiten in einem Gebiete von etwa $^1/_2$ m die Flammen viel niedriger brennen, als im ungestörten Zustande. Beim Abklingen der Gabel hört der oszillatorische Charakter der mittleren Flammen auf und das Depressionsgebiet erstreckt sich nunmehr auch über diese. Ist der Abstand der Stimmgabel von der Röhre größer oder erfolgt der Anschlag schwächer, so zeigt sich von Anfang an nur die Depression der Flammen in dem ganzen gestörten Gebiet.

3. Nach der im ersten Abschnitt beschriebenen Methode haben wir die Töne einer Reihe von Instrumenten untersucht. Besonders schöne Figuren erhält man von Stimmgabeln, deren Resonanzkastenöffnungen, und von Glocken, deren Höhlungen der Membran dicht vorgehalten werden. Diese durch kräftigen Anschlag in Schwingungen versetzten festen Körper zeigen beim Abklingen besonders deutlich den Übergang aus dem ersten in den zweiten Zustand des Flammenphänomens. Ferner liefern Pfeifen verschiedenster Art sehr kräftige Wirkungen, namentlich wenn man den Labialspalt der Membran bis auf einige Zentimeter nähert.

Ein hübscher Vorlesungsversuch läßt sich mit einer gedackten Pfeife ausführen, deren Tonhöhe durch Verstellung eines Abschlußstempels in weiten Grenzen verändert werden kann. Bei kontinuierlicher Vertiefung des Tones wandern die Helligkeitsmaxima vom geschlossenen Ende nach dem Membranende der Flammenröhre unter gleichzeitiger Verlängerung der Wellen. Einen überraschenden Anblick zeigt auch das Über-

springen des Grundtones einer stark angeblasenen Labialpfeife in den nächsten Oberton. Hierzu eignet sich fast jede Pfeife, will man aber nacheinander eine größere Reihe von Obertönen erhalten, so empfiehlt sich die Anwendung einer besonderen Pfeife von einem im Verhältnis zu ihrer Länge sehr geringen Querschnitt (Obertonpfeife). Auf einer solchen spricht der Grundton allerdings nur schwer an, aber man kann die Obertöne vom zweiten bis etwa zum vierzehnten nacheinander herausbringen, wobei die Flammenreihe die proportional der reziproken Ordnungszahl abnehmenden Wellenlängen direkt an einem Maßstab zu messen erlaubt. Mißt man z. B. vom festen Röhrenende aus diejenige Strecke ab, auf welcher der vierte Ton (welcher bereits so hoch liegt, daß die oben beschriebene abnorme Verlängerung der Wellen nicht mehr eintritt) vier Halbwellen hervorruft, so beobachtet man, daß auf genau derselben Strecke der fünfte Ton fünf Halbwellen, der vierzehnte vierzehn Halbwellen erzeugt. Um bei der Obertonpfeife möglichst starke Schallübertragung zu erzielen, ist es zweckmäßig, das offene Ende des engen Pfeifenrohres mit einem weiten Schalltrichter zu versehen, welcher über das Membranende der Flammenröhre geschoben wird.

Alle erwähnten Instrumente erzeugen dem Augenscheine nach nur das glatte, sinuskurvenförmige Flammenbild des Grundtones, ohne ein Abbild der Klangfarbe zu liefern. Die einzigen von uns beobachteten Fälle komplizierterer, offenbar aus mehreren Wellenzügen zusammengesetzter Profile der Flammenreihe lieferten eine aufschlagende Zungenpfeife von widerlich kreischender Klangfarbe und ausnahmsweise einmal die mehr geschrieenen als gesungenen Vokale *A* und *Ä*. Es scheint also überhaupt eine Eigentümlichkeit der Flammenröhre darin zu bestehen, daß ein ausgeprägtes System von stehenden Sinuswellen das gleichzeitige Zustandekommen eines anderen mindestens erschwert, meist ganz verhindert. Daß der siegende Ton nicht immer der Grundton zu sein braucht, zeigen die nachfolgend mitgeteilten Vokaluntersuchungen. Diese Eigenschaft macht die Flammenröhre zwar zu einer vollständigen Analyse der Klangfarbe im allgemeinen ungeeignet, ist aber zur Entscheidung gewisser besonderer Fragen direkt von Vorteil.

4. Die Vokalklänge der menschlichen Stimme bilden ein besonders interessantes Beobachtungsfeld. Man muß sich bei den Versuchen bemühen, die Vokale bei starker Stimme und streng festgehaltener Tonhöhe in schärfster Klangfarbe zu geben, um die charakteristischen Flammenbilder zu erhalten; man darf vor allem nicht, wie im Kunstgesang bei lang gehaltenen Noten aus Schönheitsrücksichten geschieht, eine dunklere Vokalfarbe eintreten lassen. Die Erfahrungen fassen wir in folgenden Sätzen zusammen:

Die Flammenreihe reagierte auf den Grundton ohne andere erkennbare Details

a) für alle Vokale, wenn der Grundton in der zweigestrichenen Oktave oder höher liegt;

b) für die Vokale *O* und *E*, wenn der Grundton oberhalb *e'* liegt;

c) für die Vokale der Reihe *U–Ü–J* in allen Tonlagen.

Der Punkt c) ist merkwürdig, da man mit bloßem Ohre beim Übergange von *U* nach *Ü* und darüber hinaus deutlich einen einzelnen verstärkten Oberton von Stufe zu Stufe hinaufsteigen hört.

In allen anderen, nicht unter diese drei Gruppen gehörigen Fällen wirkt augenscheinlich der Grundton gar nicht, sondern nur ein bestimmter harmonischer Oberton desselben, dessen absolute Tonhöhe für jeden Vokal in ein ziemlich eng begrenztes Gebiet fällt. Die Lage dieser Gebiete stimmt gut überein mit den von Helmholtz (Tonempfindungen) u. a. angegebenen Resonanztönen der Mundhöhle bei den betreffenden Stellungen der beweglichen Organe. In denjenigen Fällen freilich, wo dort zwei Eigentöne, nämlich ein hoher der drei- bis viergestrichenen Oktave und ein tieferer der eingestrichenen Oktave angegeben werden, reagierte die Flammenreihe nur auf den tieferen. Daher die zum Verwechseln ähnlichen Flammenbilder bei den beiden Vokalen *O* und *E*, sowie auch bei *Å* und *Ä*; der tiefere Eigenton bei *E* bez. *Ä* fällt eben in dieselbe Region, wie der einzige bei *O* bez. *Å*.

Im Gegensatz zu dieser Indifferenz der Reaktion gegen Klangfarbenunterschiede, die dem Ohre ganz bedeutend erscheinen, zeigt die Flammenröhre eine erstaunliche Empfindlichkeit für geringe Nuancen desselben Vokals; idiomatische

Eigentümlichkeiten, die durchs Ohr infolge Gewöhnung kau mehr apperzipiert werden, unterscheidet sie scharf. So zeig der Vokal *A*, auf den gleichen Ton *b* gesungen, je nach d dunkleren oder helleren Klangfarbe des Sängers den dritt Partialton *f''* oder den vierten *b''*, einmal sogar den fünften *d* Ebenso unterscheiden sich die Flammenbilder der dem Oh nach verwandten Vokalpaare *E* und *Ä*, *O* und *Å*, *Ö* und *A* (letzteres Zeichen bedeutet den offenen Vokal, der z. B. in d braunschweigischen Mundart oft statt *A* gebraucht wird, n offener als der Laut in „Hölle").

An Einzelheiten über die Tonhöhe des wirkenden Ob tones führen wir folgende Daten an: Für den Vokal *A* l dieser Ton zwischen *gis''* und *cis'''*, am häufigsten etwa bei Für *O*, *Ö*, *E* lag er in der oberen Hälfte der eingestrichen Oktave etwa bei *b'*. Für *Å*, *A–Ö*, *Ä* endlich in der unter Hälfte der zweigestrichenen Oktave.

Es wurden auch photographische Aufnahmen der Flamm reihe gemacht. Hrn. Prof. Miethe und Hrn. Dr. Le mann, welche uns hierbei in liebenswürdigster Weise kräftig beistanden, möchten wir an dieser Stelle unse wärmsten Dank aussprechen. Durch Verwendung der „Perort Platten" gelang es, die leuchtenden gelben Flammen vor d kleineren blauen Flämmchen ihn ähnlicher Weise bevorz wiederzugeben, wie das Auge diesen Unterschied wahrnim während gewöhnliche Platten die blauen Flammen verhält mäßig zu hell wiedergeben und dadurch die Gegensätze schwächen.

Um eine Anschauung von dem Aussehen der Flamm bilder zu geben, sind hier zwei Platten reproduziert, für welc wir kurze Erläuterungen anfügen. Das festgeschlossene Röhr ende liegt links.

Erste Platte.

1 Angeschlagene Glocke von der Tonhöhe *h''*. Man erkennt d ersten Zustand in den langen dünnen Flammen, welche auch am fest Ende ein Maximum besitzen. Dazwischen, genau in den Minimis dies Phänomens, erscheinen die dickeren (nicht oszillierenden) Flammen d zweiten Zustandes.

2 und 3 Stimmgabel *c''*. Man erkennt nur den zweiten Zustar am festen Ende links herrscht Dunkelheit. Die Wellenlänge ist here ein wenig abnorm lang.

4 bis 13 Töne einer Obertonpfeife vom Grundton *d'*. Stets zweiter Zustand. Man zähle z. B. in Zeile 7, welche den vierten Partialton *d'''* zeigt, die ersten vier Halbwellen vom linken Ende ab und markiere sich die Lage des darauffolgenden Flammenminimums. Man wird dann

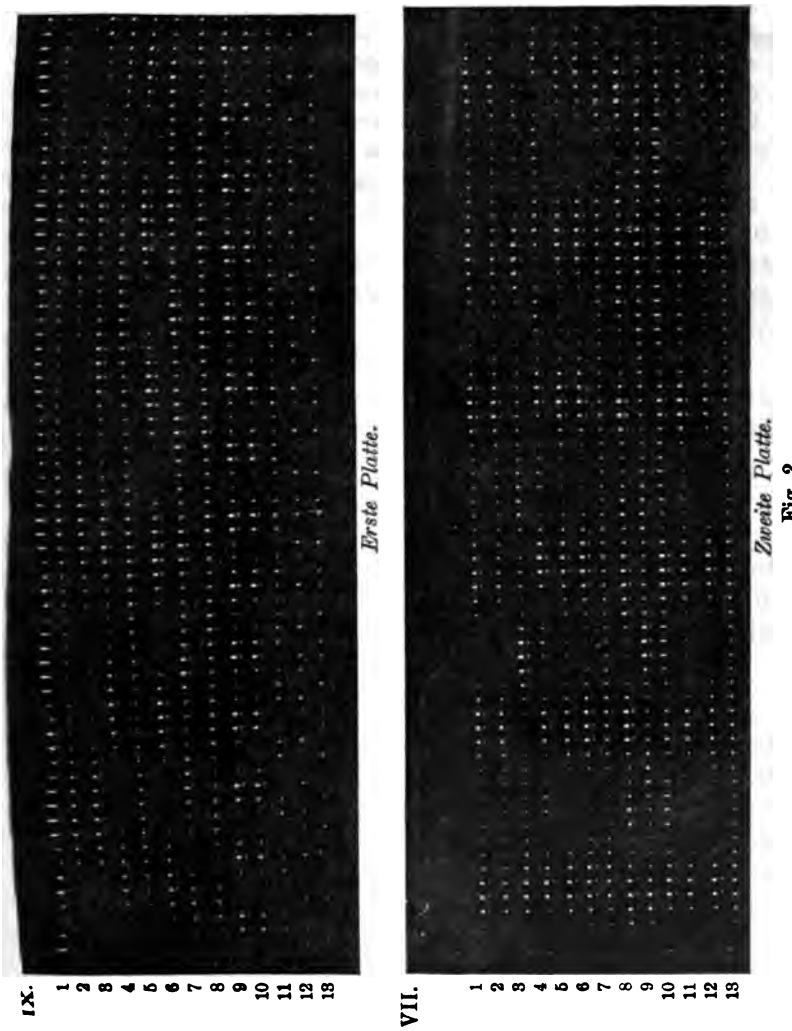


Fig. 2.

finden, daß in allen folgenden Zeilen an derselben Stelle ebenfalls ein Minimum liegt. Die Anzahl der bis zu dieser Stelle in den einzelnen Zeilen abzulesenden Halbwellen stimmt mit der durch das Ohr während der Aufnahme festgestellten Ordnungszahl des Partialtones.

Zweite Platte.

Vokal *A*, gesungen von zwei verschiedenen Männerstin die erste 1—7, die andere 8—13 auf folgende Noten:

1 u. 2	auf	a'
3	„	f'
4	„	d'
5	„	a
6	„	f
7	„	d
8	„	a'
9	„	f'
10	„	d'
11	„	a
12	„	f
13	„	d

Bemerkungen. Der Ton f' (Zeile 3 und 9) i einzige dieser Reihe, welcher nicht das ch ristische Flammenbild des Obertones a'' liefe dem einfachen Grunde, weil f' diesen Obertor besitzt. In allen anderen Fällen wirkt hier lich der Ton a'', gleichviel ob er der zweite, vierte, fünfte oder sechste Partialton des gesu Grundtones ist. Seine Lage stimmt gut ü mit dem von Helmholtz angegebenen Res ton b'' der Mundhöhle bei der Stellung *A*.

(Eingegangen 24. März 1905.)

8. *Farbengleichung mit Zuhilfenahme der drei Grundempfindungen im Young-Helmholtzschen Farbensystem;* *von V. Grünberg.*

(Aus den Sitzungsberichten der kaiserl. Akad. der Wissensch. zu Wien. Mathem.-naturw. Klasse 113. Abt. IIa. Mai 1904.)

Alle bisher aufgestellten Farbengleichungen, insbesondere die von König und Dieterici herrührenden[1]), lassen eine direkte Beziehung zwischen den Wellenlängen zweier komplementärer Farben nicht erkennen.

Zu einer solchen Beziehung aber kann man leicht gelangen, wenn man sich von folgender, rein rechnerischer Erwägung leiten läßt.

Bezeichnen

$$\varrho,\ \gamma \text{ und } \beta$$

die den drei Grundempfindungen des Young-Helmholtzschen Farbensystems, also der Rot-, Grün- und Blauempfindung, zukommenden Wellenlängen und die zwei beliebigen Komplementärfarben entsprechenden Wellenlängen:

$$\lambda \text{ bez. } \lambda',$$

so enthält sowohl die Farbe von der Wellenlänge λ als auch die von der Wellenlänge λ' im allgemeinen alle drei Gattungen von Strahlen.

Durch die eine, dem *roten* Spektralende näher liegende Farbe (Wellenlänge λ) werde eine Empfindung ausgelöst, deren Rotwert x und deren Grünwert y sei, während der in derselben enthaltene Blauwert[2]) *unter* der Empfindungsschwelle bleiben möge.

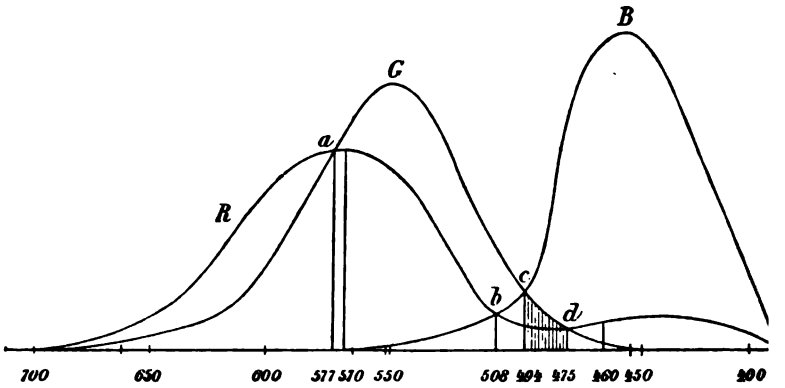
1) A. König u. C. Dieterici, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaften zu Berlin **39**. p. 20. 1886.

2) Die Begriffe Rotwert, Grünwert und Blauwert werden hier in demselben Sinne gebraucht, wie dies von Helmholtz in seiner physiol. Optik, 2. Aufl., p. 342 geschieht.

Die letztgenannte Voraussetzung kann mit vollem Rechte gemacht werden, da es sich, wie weiter unten gezeigt werden wird, hier nur um Farbenempfindungen handelt, denen Wellenlängen zwischen

675 und 560

entsprechen und da in diesem Intervalle, wie ein Blick auf die von König-Dieterici[1]) bez. von F. Exner[2]) angefertigten Elementarempfindungskurven lehrt (vgl. Figur), die Blauempfindung tatsächlich noch nicht in Betracht kommt.



Die zweite Farbenempfindung, welche die dem violetten Spektralende näherliegende Komplementärfarbe (Wellenlänge λ') auslöst, enthalte: den Grünwert y' und den Blauwert z, während der Rotwert es sei, der diesmal nicht in Betracht komme.

Freilich ist die Berechtigung dieser letzten Annahme aus den Elementarempfindungskurven nicht auf den ersten Blick hin ersichtlich, da in dem hier, wie später gezeigt werden wird, maßgebenden Wellenlängenintervall

494 bis 460

die Rotkurve allerdings eine Rolle spielt. Allein bei näherer Betrachtung zeigt sich, daß dieselbe gerade in dem bezeichneten Intervalle mit der Abszissenachse nahezu parallel verläuft, so daß eine Vernachlässigung ihres Einflusses nichts anderes als eine Parallelverschiebung der Abszissenlinie bedeutet.

1) A. König u. C. Dieterici, l. c. p. 16.

2) F. Exner, Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch. zu Wien 111. Abt. IIa. Juni 1902.

Nehmen wir nun an, daß bezüglich der in den beiden betrachteten Farben vorhandenen Rot-, Grün- und Blauwerte das in der Farbentheorie allgemein angewendete Prinzip der Schwerpunktsbestimmung gelte.

Alsdann müßte für die ersterwähnte Farbe von der Wellenlänge λ:

$$x \cdot \varrho + y \cdot \gamma = (x + y) \cdot \lambda$$

sein, woraus folgt:

$$y = \frac{\varrho - \lambda}{\lambda - \gamma} \cdot x .$$

In ähnlicher Weise ergäbe sich für die zur obigen komplementäre Farbe (Wellenlänge λ') aus:

$$y' \cdot \gamma + z \cdot \beta = (y' + \overline{z})\lambda',$$

$$y' = \frac{\lambda' - \beta}{\gamma - \lambda'} \cdot z .$$

Der in beiden zueinander komplementären, sich also zu „Weiß" ergänzenden Farben enthaltene Grünwert:

$$y + y'$$

erscheint sonach gegeben durch:

$$\frac{\varrho - \lambda}{\lambda - \gamma} \cdot x + \frac{\lambda' - \beta}{\gamma - \lambda'} \cdot z .$$

Setzen wir nun, wie dies wohl allgemein geschieht, voraus, daß in der Empfindung „Weiß" die Rot-, Grün- und Blauwerte gleich groß seien[1]), daß also

$$y + y' = x = z$$

sei, so resultiert aus:

$$y + y' = \frac{\varrho - \lambda}{\lambda - \gamma} \cdot x + \frac{\lambda' - \beta}{\gamma - \lambda'} \cdot z$$

sofort für die Empfindung „Weiß" die Gleichung:

$$\frac{\varrho - \lambda}{\lambda - \gamma} + \frac{\lambda' - \beta}{\gamma - \lambda'} = 1,$$

worin ϱ, γ und β die den drei Grundempfindungen, λ und λ' die zwei beliebigen, zueinander komplementären Farben entsprechenden Wellenlängen bedeuten.

---

1) Vgl. F. Exner, l. c. p. 5, „indem man die rein rechnerische Annahme macht, daß durch unzerlegtes weißes Licht die drei Elementarempfindungen gleich stark angeregt werden".

Um zu erfahren, ob diese Farbengleichung wirklich anwendbar sei, soll zunächst zu einer Bestimmung der drei den Grundempfindungen entsprechenden Wellenlängen ϱ, γ und β geschritten werden.

Zu diesem Zwecke bedarf es dreier voneinander unabhängiger Gleichungen, die man erhält, wenn man für die Wellenlängen der beiden Komplementärfarben λ und λ' drei durch die unmittelbare Beobachtung gefundene Wertepaare einsetzt.

Diese Wertepaare entnehmen wir der hier folgenden Tabelle. Sie rühren von Helmholtz, Kries, Frey, König und Dieterici[1]) her. Die fettgedruckten Werte für λ' sind direkt beobachtet, die anderen durch Interpolation gefunden. Für unsere Gleichungen zu benützen sind die aus den fünf Beobachtungen resultierenden Mittelwerte von λ' und die dazu gehörigen λ.

λ	λ'							Differenz
	Helmholtz	Kries	Frey	König	Dieterici	Mittel der beob. Werte	Berechneter Wert	
675	—	—	—	**496,5**	—	—	494,3	+2,2
670	—	—	—	—	**494,3**	—	494,2	+0,1
663	—	—	—	**495,7**	—	—	493,9	+1,8
660	—	—	—	—	**494**	—	493,8	+0,2
656,2	**492,1**	**492,4**	**485,2**	496,2	494,4	492,1	493,6	−1,5
650	491,8	492,36	485,1	**496,7**	**494,3**	492,1	493,3	−1,2
638	491,2	492,28	484,9	**495,9**	494,06	491,6	492,6	−1,0
635	491,05	492,26	484,85	495,89	**494**	491,6	492,4	−0,8
626	490,60	**492,2**	**484,6**	495,85	**493,1**	491,4	491,6	−0,2
615,3	490,0	490,2	483,8	**496**	492,6	490,5	490,5	0
612,3	489,85	**489,6**	**483,6**	494,9	492,4	490,0	490,0	0
610	489,75	489,3	483,3	494,1	**492,2**	489,7	489,68	+0,02
607,7	**489,7**	489,0	483,0	493,3	491,6	489,3	489,29	+0,01
599,5	488,3	**487,8**	**481,8**	489,8	488,9	487,3	487,5	−0,2
588	486,15	485,0	479	486,5	**485,9**	484,5	483,4	+1,1

1) Vgl. H. v. Helmholtz, Handbuch d. phys. Optik II. p. 317 bis 319. 1896.

λ	λ'							Differenz
	Helmholtz	Kries	Frey	König	Dieterici	Mittel der beob. Werte	Berechneter Wert	
587,6	485,95	**484,7**	**478,9**	486,3	485,85	484,3	483,2	+ 1,1
586,7	485,7	484	**478,7**	486	485,78	484,0	482,7	+ 1,3
585,7	485,5	483,25	478,2	485,7	**485,7**	483,7	482,6	+ 1,1
585,3	**485,4**	483	478	485,5	485,1	483,4	481,7	+ 1,7
582,6	484,65	481,5	476,5	**483,6**	481,8	481,6	480,3	+ 1,3
579,7	483,9	**478,7**	475	483,1	478,5	479,8	477,5	+ 2,3
578	483,4	475,4	474	**476,6**	**476,6**	477,2	475,6	+ 1,6
577,7	483,3	474,9	**473,9**	475	475,8	476,6	475,3	+ 1,3
577	483,1	**473,9**	473,3	471,8	474	475,2	474,4	+ 0,8
576	482,8	470,9	472,4	**467**	471,5	472,9	473,05	− 0,15
575,6	482,65	469,5	472	463,8	**470**	471,6	472,4	− 0,8
575,5	482,62	**469,3**	471,9	463	469,6	471,3	472,3	− 1,0
574,5	482,3	467,6	471	**455**	465,85	468,4	470,6	− 2,2
573,9	**482,1**	466,7	470,4	453	463,6	467,2	469,5	− 2,3
573	479,8	465	469,5	**450**	460,2	465,0	467,7	− 2,7
572,9	479,55	**464,8**	469,4	—	459,8	468,4	467,5	+ 0,9
572,8	479,3	464,56	**469,3**	—	459,4	468,1	467,2	+ 0,9
571,5	475,9	461,25	466,4	—	**455**	464,7	466,2	− 1,5
571,4	475,65	461	466,2	—	**442**	461,2	463,8	− 2,6
571,3	475,4	460,8	466	—	**448**	462,5	463,5	− 1,0
571,1	474,9	**460,4**	465,6	—	—	467	462,9	+ 4,1
571	474,65	**452,1**	465,4	—	—	464,1	462,6	+ 1,5
570,7	473,9	446,3	**464,8**	—	—	461,6	461,8	− 0,2
570,4	473,15	**440,4**	464	—	—	459	460,7	− 1,7
570,1	472,4	**429,5**	463,3	—	—	455	459,7	− 4,7
569	469,5	—	**460,4**	—	—	465	455,6	+ 9,4
568,1	467	—	**452,1**	—	—	459,5	451,6	+ 7,9
567,1	**464,5**	—	445,4	—	—	455	445,6	+ 9,4
566,4	463,5	—	**429,5**	—	—	446,5	440,7	+ 5,8
566,3	463,4	—	**440,4**	—	—	451,0	440,1	+10,9
564,4	**461,8**	—	—	—	—	461,8	419,5	+42,3
563,6	**433**	—	—	—	—	433	406,2	+26,8

Durch Einsetzung verschiedener, einander koordinierter λ und λ' aus der Tabelle in die obige Farbengleichung:

$$\frac{\varrho - \lambda}{\lambda - \gamma} + \frac{\lambda' - \beta}{\gamma - \lambda'} = 1$$

erhielt ich nun durch Rechnung Werte für

$$\beta,\ \gamma \text{ und } \varrho,$$

welche nicht sehr voneinander abweichen und im Mittel e geben:

$$\beta = 482,$$
$$\gamma = 506,$$
$$\varrho = 665.$$

Die Werte für β (Blauempfindung) und γ (Grünempfindu treffen mit den von Exner durch Messung gefundenen[1])

475 bez. 508

nahe zusammen, namentlich erscheint der Wert für die Grü empfindung

$$\gamma = 506$$

in guter Übereinstimmung mit dem schon von König-Dieteri angegebenen Werte.[2])

Der Wert für die Rotempfindung:

$$\varrho = 665$$

würde ergeben, daß diese Grundempfindung dem *äußers sichtbaren Rot*, für welches als Mittel der Beobachtungswerte

Nach Helmholtz	656,2
„ Kries	656,2
„ Frey.	656,2
„ König	675
„ Dieterici.	670
	3313,6 : 5 = 662,7

oder rund

$$\lambda = 663$$

angenommen werden kann, *nahe liegt, und zwar gegen Purp zu*, wie dies Exners[4]) und wohl auch schon König-Dieteric Annahmen entspricht.

Die obige Farbengleichung geht nun nach Einsetzu

1) F. Exner, l. c. p. 12.

2) A. König-C. Dieterici, l. c. p. 24.

3) Vgl. H. v. Helmholtz, Handb. d. phys. Optik p. 317—319 u unsere Tabelle.

4) l. c. p. 12.

der für die drei Grundempfindungen erhaltenen Wellenlängen über in:

$$\frac{665 - \lambda}{\lambda - 506} + \frac{\lambda' - 482}{506 - \lambda'} - 1,$$

woraus nach einfacher Rechnung folgt:

$$\lambda' = \frac{1494\,\lambda - 836418}{3\,\lambda - 1677}$$

oder

$$\lambda' = 498 - \frac{424}{\lambda - 559}.$$

Setzt man beispielsweise

$$\lambda = \varrho = 665,$$

so findet man

$$\lambda' = 494$$

als Wellenlänge der zur Grundempfindung „Rot" komplementären Farbe, was wieder mit Exners Annahme[1]) vollkommen zusammentrifft.

Ferner zeigt sich im Einklange mit den Ergebnissen Exners bei Einsetzung von

$$\lambda = 577$$

$$\lambda' = 474{,}4,$$

was auch dem aus den Beobachtungen von Helmholtz, Kries, Frey, König und Dieterici gewonnenen Mittelwerte für

$$\lambda = 577 \text{ (vgl. Tabelle)},$$

$$\lambda' = 475$$

sehr nahe kommt.[2])

In ebenso guter und zum Teil noch besserer Übereinstimmung zeigen sich nun, wie aus unserer Tabelle hervorgeht, viele andere aus obiger Gleichung gerechnete Werte für λ' mit den bezüglichen, aus den fünf Beobachtungen hervorgehenden Mittelwerten.

Gleich von den höchsten beobachteten Rotwerten angefangen (welche übrigens wenig verläßlich sind, da nach

1) F. Exner, l. c. p. 12.

2) Als beobachteten Mittelwert findet Exner l. c. $\lambda' = 473{,}3$, weil er den aus der Helmholtzschen Messungsreihe durch Interpolation gewonnenen Wert 483,1 nicht in Rechnung zieht, wobei sich der oben angeführte, mit Exners Beobachtung vollkommen übereinstimmende Durchschnittswert 475 ergibt.

Exner: „der Farbenton im äußersten Rot des Spektrums sic kaum merklich ändert und für die meisten Beobachter bis etw $\lambda = 610$ hin konstant bleibt“ [1]), betragen die Abweichunge zwischen den berechneten und beobachteten λ' (vgl. Tabell Differenzkolonne), um 1 herum schwankend, oft nur weni Zehntel und übersteigen die Ziffer 2 nur in einzelnen Fälle

Erst von $\lambda = 569$ an zeigen sich größere Differenz zwischen den beobachteten und berechneten λ'; doch sind d hier aufgestellten Beobachtungsmittel schon von sehr fragliche Werte.

Bezüglich der einzelnen Beobachter kann man unser Tabelle folgendes entnehmen:

Helmholtz: Die ersten zehn Werte stimmen gut; einzeln ($\lambda = 610$) besonders gut. Die folgenden erweisen sich a zu hoch.

Frey: Bis etwa $\lambda = 576$ bleiben die Werte hinter den berec neten und den Mittelwerten zurück; von da an zeigen s bis zum Schlusse gute Übereinstimmung mit denselbe

König: Werte erst zu hoch bis $\lambda = 578$; die folgenden zw Werte stehen mit den berechneten im Einklang. Von $\lambda = 57$ angefangen erweisen sie sich wieder als zu klein.

Dieterici: Ähnlich wie bei König; etwas besser.

Kries: Gute Übereinstimmung der Werte vom Anfange b zum Schlusse, die letzten vier ausgenommen.

Nach diesem Ergebnisse scheint Kries der verläßlichs der fünf genannten Beobachter zu sein.

Trotzdem ergab eine Rechnung, welche sich bloß auf d Kriesschen Beobachtungen stützte, für ϱ, β und γ Werte, d noch sehr stark von den durch Einsetzung der Mittelwer gefundenen abweichen.

ϱ erschien viel zu groß (771), β und γ fielen fast in ein Wert zusammen (492 bez. 493).

Aus der obigen Beziehung zwischen λ und λ' ergibt si nach einfacher Rechnung:

$$(\lambda - 559)(498 - \lambda') = 424.$$

1) F. Exner, l. c. p. 13.

Es müßten also die koordinierten λ und λ' auf dem einen Aste einer gleichseitigen Hyperbel liegen, welche zu den Geraden

$$x = 498$$

und

$$y = 559$$

asymptotisch verläuft.

Der andere Ast der Kurve käme nicht in Betracht.

Alle Wellenlängen, welche etwa zwischen den Werten

494 und 563

liegen, ergeben komplementäre Wellenlängen, welche die Reihe der beobachteten Werte (vgl. Tabelle) nach der einen oder anderen Richtung überschreiten.

Dies ist so zu deuten, daß die den Wellenlängen 494 bis 563 entsprechenden Ergänzungsfarben sich nicht innerhalb des sichtbaren Spektrums befinden. Dieselben liegen vielmehr im Ultrarot bez. Ultraviolett.

Wie eine Betrachtung der von König-Dieterici[1]) oder der von Exner[2]) angefertigten Elementarempfindungskurven lehrt, entsprechen die Wellenlängen 494 bis 563 dem *grünen* Teile des Spektrums. Die demselben komplementären Farbentöne bilden das sogenannte Purpur, die Mischfarbe von Rot und Violett.

In seinem Handbuche der physiologischen Optik, 2. Aufl., p. 317 führt Helmholtz eine nach seinen Messungen angefertigte Kurve an, welche die Beziehungen zwischen den Wellenlängen zweier Ergänzungsfarben darstellen soll. Dieselbe nähert sich in ihrer Form sehr stark dem einen Aste einer gleichseitigen Hyperbel, was mit meiner Darstellung im Einklange steht.

1) A. König u. C. Dieterici, l. c. p. 16.
2) F. Exner, l. c. p. 12.

(Eingegangen 15. März 1905.)

9. *Über einen zuverlässigen Platinschließkontakt; von Martin Gildemeister und Otto Weiss.*

Bei physiologischen Untersuchungen trat an uns die Aufgabe heran, elektrische Ströme in sehr kleinen Zeitintervallen zu schließen und zu öffnen. Der geeignetste Apparat dazu schien uns das Helmholtzsche Pendel zu sein.

Bekanntlich besteht dieses aus einem schweren, mit einem Rahmen fest verbundenen Metallstück, das, in Schwingung versetzt, an dem tiefsten Punkte seiner Bahn zwei Kontakthebel umwirft. Helmholtz selbst[1]) hat ebenso wie sein Schüler Schiller[2]) die Kontakthebel nur zu Stromöffnungen benutzt, die sich ja viel leichter exakt herstellen lassen als Schließungen. Später ist das Pendel von Holborn[3]) und von Tallqvist[4]) so eingerichtet worden, daß der eine Hebel nach seinem Umfallen in Quecksilber taucht, und auf diese Weise einen Strom schließt. Es liegt aber auf der Hand, daß eine derartige Vorrichtung nicht sehr präzis und gleichmäßig arbeiten kann.

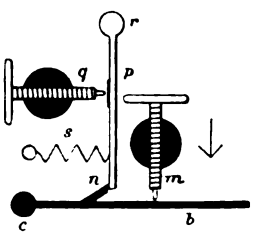


Fig. 1.

In neuester Zeit hat Edelmann[5]) ein verbessertes Pendel angegeben, das einen Schließkontakt besitzt. Dieser ist in Fig. 1 skizziert. Ein Fortsatz des Pendelkörpers kommt in der Richtung des Pfeiles heran und trifft den um c drehbaren Hebel b, denselben vorwärts schlagend. Dadurch verliert der um r drehbare Hebel p bei n seinen Stützpunkt; er wird von der Spiralfeder s nach links

1) H. v. Helmholtz, Wissensch. Abhandl. 1. p. 531; Verhandl. d. nat.-hist.-med. Vereins Heidelberg 5. p. 27. 1869.

2) N. Schiller, Pogg. Ann. 152. p. 535. 1874.

3) L. Holborn, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 173. 1896.

4) Hj. Tallqvist, Acta soc. scient. Fennicae 23. 1897.

5) M. Th. Edelmann, Ann. d. Phys. 3. p. 274. 1900.

gezogen, bis ein ihm aufgelötetes Platinstückchen gegen die mit Platinspitze versehene Schraube q schlägt. Dadurch schließt sich ein zu r und q geführter Stromkreis.

Es sei noch bemerkt, daß der Hebel b in der Ruhelage sich gegen eine Schraube m lehnt. Wenn man den Strom durch m und b führt, arbeitet die Vorrichtung also als Öffnungskontakt.

Ehe wir diesen stromschließenden Apparat zu Versuchen benutzten, prüften wir zunächst seine Präzision. Denn es war zu befürchten, daß die Platinspitze von q und das Platinplättchen auf p nach dem ersten Zusammentreffen wegen ihrer Elastizität nicht sofort fest aufeinander liegen bleiben, sondern zurückschnellen, klirren würden.[1])

Wir führten den Strom durch den Schließkontakt, der durch eine Mikrometerschraube mit Kopfteilung in der Bewegungsrichtung des Pendels verschoben werden konnte, durch den Öffnungskontakt und ein ballistisches Galvanometer (Drehspulengalvanometer von Siemens & Halske, Type 6406, Widerstand der Spule allein etwa 400 Ohm, mit Zusatzwiderstand 10000 Ohm). Zuerst suchten wir eine Stellung auf, bei der das Galvanometer kräftig ausschlug. Dann verschoben wir den Schließkontakt in *dem* Sinne, daß die Ausschläge immer kleiner wurden und schließlich verschwanden. Diese Stellung, bei der Schließung und Öffnung gleichzeitig erfolgen, sei *Nullstellung* genannt. Nun verschoben wir wieder in umgekehrter Richtung.

Während bei den ersten fünf Schraubenumdrehungen nach der Nullstellung die Ausschläge gleichmäßig mit der Verschiebung wuchsen, brachte die sechste keinen neuen Zuwachs, wohl aber die siebente und die folgenden. Wir schlossen daraus, daß während der sechsten Umdrehung, d. h. etwa $^1/_{1200}$ Sek. nach der Schließung (jede Schraubenumdrehung hatte nach früheren Messungen[2]) einen Zeitwert von $^1/_{6000}$ Sek.), der Kontakt sich wieder auf $^1/_{6000}$ Sek. öffnete.

1) Vgl. H. v. Helmholtz, Wissensch. Abhandl. 1. p. 440; Pogg. Ann. 83. p. 517. 1851.

2) M. Gildemeister u. O. Weiss, Arch. f. d. ges. Physiologie 94. p. 518. 1903.

Unsere Bemühungen, diesen Fehler zu verbessern, blieben lange fruchtlos. So versteiften wir, ohne jeden Erfolg, den Hebel p durch aufgelötete Stahlleisten verschiedener Stärke. Schließlich verfielen wir auf folgendes Mittel, das uns endlich zum Ziele führte: Wir überzogen die Feder s, um ihre Eigenschwingungen zu dämpfen, mit dünnem Gummischlauch. Außerdem klebten wir an den Hebel p mit Wachs eine Stahlleiste, und umschnürten dann das Ganze mit Eisendraht. Es scheint, als ob der Hebel in gewissem Grade einer Durchbiegung fähig sein müsse, wenn der Kontakt nicht klirren soll.

Bei der Beschäftigung mit dem am Schlusse erwähnten Pendel mit vier Kontakten machten wir noch die Erfahrung, daß mit Hilfe der sehr harten Legierung Platiniridium keine reine Stromschließung zu erreichen ist, und daß die Kontaktstelle nicht zu nah an die Feder s gelegt werden darf. Wir hatten uns dabei der sehr dankenswerten Unterstützung des Hrn. Prof. Edelmann zu erfreuen.

Der so eingerichtete Schließkontakt gibt bei kleiner Fallhöhe keinen reinen metallischen Ton mehr, er klingt „bleiern". Er ist einer ungemeinen Präzision fähig. Es braucht wohl nicht erst betont zu werden, daß die Achsen nicht schlottern dürfen, und daß die übrigens vorzüglich gearbeitete Mikrometerschraube wegen des unvermeidlichen toten Ganges immer in *demselben* Sinne gedreht werden muß, wenn eine bestimmte Schraubenstellung beabsichtigt ist. Ferner ist es vorteilhaft, vor jedem Versuch in der Richtung des Pendelschlages an den Kontaktschlitten einen sanften Zug auszuüben.

Die Nullstellung läßt sich auf die oben beschriebene Weise nicht mit voller Schärfe bestimmen, weil der Strom sich bei sehr kurzer Schließungsdauer wegen der Selbstinduktion des Galvanometers nicht voll entwickelt. (Aus dem Zurückbleiben hinter dem vollen Wert läßt sich leicht das Selbstpotential berechnen; es betrug bei unserem Instrument bei den angewandten sehr geringen Stromstärken 3 bis $4 \cdot 10^7$ cm).

Viel besser ist folgendes Verfahren: Man schaltet (vgl. Fig. 2) parallel zum Galvanometer G einen Kondensator K von beträchtlicher Kapazität (0,1 bis 1 Mikrof.). Derselbe empfängt schon bei sehr geringer Schließungsdauer eine beträchtliche

Ladung, weil im Stromkreise nur ein sehr geringer Widerstand ist (Element + Kontakte + Drähte). Diese gleicht sich nach der Öffnung durch das Galvanometer aus. Bei einem solchen Versuche wurde erhalten:

Bei einer gewissen Stellung der Kontaktschlitten: 9 mal Ruhe, 1 mal ein Ausschlag.

Nach einer Verschiebung um $^1/_{100}$ eines Schraubenganges: 10 mal ein Ausschlag.

Die erste Stellung ist also die Nullstellung. Der mittlere Fehler in ihrer Bestimmung ist auf etwa $^1/_{200}$ Schraubenumdrehung ($^1/_{1\,200\,000}$ Sek.) zu veranschlagen. Man erkennt daraus auch die große Präzision beider Kontakte.

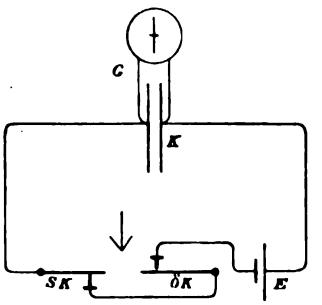


Fig. 2.

Diese prüften wir noch auf andere Weise. Wäre die Präzision absolut, und keine Selbstinduktion und Kapazität im Kreise, so müßten die Galvanometerablenkungen, die ja den Elektrizitätsmengen proportional sind, auch proportional der Schlittenverschiebung wachsen. In der Abweichung von der geraden Linie hat man ein Maß für die Genauigkeit des Apparates, freilich nur ein angenähertes, weil ja die Selbstinduktion des Galvanometers und die Kapazität der bifilar gewickelten Widerstände sich nicht eliminieren lassen.

Ein solcher Versuch ist in der Tabelle p. 178 aufgeführt. Die erste Kolumne enthält die Schlittenstellung in ganzen Schraubenumdrehungen, die zweite die abgelesenen Ablenkungen, die dritte das Mittel daraus, die vierte die zu erwartenden Ablenkungen, wenn das Ansteigen genau geradlinig wäre, die fünfte die Differenz der dritten und vierten, also die Fehler. Das Mittel derselben ist als **durchschnittlicher Fehler** F bezeichnet. $F = \pm$ **0,00000129 Sek.**

Der Zeitwert einer Schraubenumdrehung beträgt, wie schon mehrfach erwähnt, $^1/_{6000}$ Sek. (genau 0,000165 Sek.) Das ist früher nach Vorschlag von Edelmann mit der Methode von Radaković[1]) von uns ermittelt worden. Im Verlaufe unserer Untersuchungen fanden wir ein einfacheres Verfahren.

1) M. Th. Edelmann, l. c.

Im Kreise: Zwei Akkumulatoren, die Kontakte, Galvanometer mit 10000 Ω Widerstand.

Schlittenstellung	Galvanometerablenkung in Skalenteilen			Mittel	Theor. Ablenkung Φ	Fehler Δ
55,33	0	0	0	0	0	0
32	0	0,5	0	0,2	0	+0,2
31	1,25	1	1	1,1	0,8	+0,3
30	1,25	1,25	1,5	1,3	1,5	−0,2
29	2,25	2	2,25	2,2	2,3	−0,1
27	3	3	3,5	3,2	3,0	+0,2
22	7,5	6,5	7,5	7,2	7,5	−0,3
12	14,5	15,5	15,5	15,2	15,0	+0,2
02	21,5	22,5	20,5	21,5	21,5	0,0
54,92	31	30,5	29	30,2	30,0	+0,2
82	37,5	37	37,5	37,3	37,5	−0,2
72	45	45,5	44	44,8	45,0	−0,2
62	52,5	52,5	51	52,0	52,5	−0,5
52	59	62	61	60,7	60,0	+0,7
42	65,5	65,5	69	66,7	67,5	−0,8
32	72,5	72,5	73,5	72,8	75,0	−2,2
12	93	90	89	90,7	90,0	+0,7
53,92	108,5	105,5	104	106,0	105,0	+1,0
72	120	119,5	123	120,8	120,0	+0,8
32	152	152	153	152,3	150,0	+2,3
					Summe:	11,1

11,1 : 19 = 0,58 Skt. = Durchschnittlicher Fehler F = 0,0078 Schraubenumdrehungen = 0,000001 29 Sek.

Entlädt man nämlich durch ein Galvanometer einen auf das Potential E geladenen Kondensator von der Kapazität K, so erhält man einen Ausschlag φ, der proportional der Elektrizitätsmenge EK ist. Läßt man jetzt auf dasselbe Galvanometer mit Hilfe des Pendels, indem man dieselbe Stromquelle E und den Widerstand W benutzt, einen Stromstoß von einer solchen Zeitdauer ϑ wirken, daß man wieder den Ausschlag φ erhält, so ist die Elektrizitätsmenge $E\vartheta/W$[1]) gleich EK oder

1) Dazu kommt für genaue Messungen noch der Summand ES/W wegen des Selbstpotentiales S des Galvanometers. Vgl. H. v. Helmholtz, Wissensch. Abhandl. 1. p. 455; Pogg. Ann. 83. p. 532. 1851.

$\vartheta = K W$. Man benutzt also, kurz ausgedrückt, ein für Elektrizitätsmengen geeichtes Galvanometer. Unsere Messungen nach dieser Methode stimmten befriedigend mit den früheren überein.

Das Helmholtzsche Pendel mit dem verbesserten Schließkontakt ist also ein ungemein präziser Apparat. Der geschilderte Grad von Präzision läßt sich aber, was nochmals betont werden soll, nur bei äußerst sorgsamer Handhabung gewinnen; von uns wurde er erst nach länger fortgesetzter Beschäftigung mit dem Apparat erreicht.

Hr. Prof. Edelmann hat für das hiesige physiologische Institut nach unserer Angabe ein Pendel mit vier nebeneinander liegenden, zur Öffnung oder Schließung brauchbaren Kontakten angefertigt, das noch mancherlei andere Verbesserungen aufweist. Wir werden es demnächst an anderer Stelle beschreiben.

Königsberg i. Pr., Physiolog. Inst., 9. April 1905.

(Eingegangen 12. April 1905.)

10. *Über einen Halbschattenanalysator;* *von Victor Biernacki.*

In den Berichten der Deutschen Physikalischen Gese schaft 1904, p. 337, beschrieb Prof. L. Zehnder einen ga originell konstruierten Halbschattenanalysator. Die von H L. Zehnder angegebene Methode unterscheidet sich von d üblichen (z. B. in den Saccharimetern angewandten) Halbschatte methoden dadurch, daß bei Drehung des Analysators die Helli keit nur der einen Hälfte des Gesichtsfeldes verändert wi außerdem tritt die Gleichheit der Helligkeit der beiden Hälft des Gesichtsfeldes bei zwei Stellungen des Analysators, der Mittel erst die Richtung der Polarisationsebene des unt suchten linearpolarisierten Lichtes oder der großen Achse d elliptischpolarisierten Lichtes angibt.

Im folgenden erlaube ich mir, eine einfache Halbschatte einrichtung, die sich leicht an jede bei den Spektromete gewöhnlich vorhandene Polarisationsvorrichtungen anbring läßt, zu beschreiben.[1])

Diese Einrichtung soll vornehmlich zu Zwecken der Unt suchung des elliptischpolarisierten Lichtes dienen. Dazu b nützt man einen Kompensator, der das elliptischpolarisie Licht in linearpolarisiertes verwandelt, und den Analysat welcher den sogenannten Winkel der „hergestellten Pola sation" angibt. Mit einem gewöhnlichen Nicol als Analysat läßt sich dieser Winkel nur ungenau bestimmen. So z. B. a einem gewöhnlichen Babinetschen Kompensator bekam i bei mehreren Beobachtungen Unterschiede der einzelnen We dieses Winkels bis zu 3°.[2]) Mit einem Babinet-Soleilsch Kompensator (welcher ein gleichmäßiges Gesichtsfeld gibt) h hielt ich manchmal Unterschiede bis zu 2°.

Wird das zu untersuchende Licht in linearpolarisiert verwandelt, so kann man zur Bestimmung der Lage sein Polarisationsebene die gewöhnlichen Halbschattenmethoden a

1) Vgl. D. B. Brace, Phys. Rev. 18. p. 70 und 19. p. 218. 19
2) Vgl. auch C. K. Edmunds, Phys. Rev. 18. p. 205. 1904.

wenden. Ich bedecke die eine Hälfte des Gesichtsfeldes beim Analysator durch die Laurentsche Platte (d. h. eine Halbwellenplatte); der Hauptschnitt der Platte macht einen kleinen (wie gewöhnlich) Winkel mit dem Hauptschnitt des analysierenden Nicols. Bei gleichmäßig beleuchtetem Gesichtsfelde und guter Homogenität des Lichtes kann somit die Genauigkeit der Bestimmung des Winkels der „hergestellten Polarisation" der Genauigkeit der Saccharimeterbestimmungen gleich sein.

Ich bin mit der Untersuchung des elliptisch durch Reflexion von Metallspiegeln polarisierten Lichtes beschäftigt. Dabei muß man auch den Einfallswinkel kennen. Deshalb habe ich folgende Veränderungen am Spektrometer angebracht. Anstatt des Spaltes in der Brennebene des Kollimators ist eine kreisrunde (2—3 mm Durchmesser) Öffnung getreten. Das Objektiv des Fernrohres des Spektrometers ist ausgeschraubt und an Stelle des Okulars ist ein kleines astronomisches Fernrohr (mit Fadenkreuz) angebracht. Das Auszugrohr genannten Fernrohres ist so lang, daß man es auf Unendlich (zur Beobachtung des Bildes der Öffnung in der Brennebene des Kollimators), sowie auf das an dem Analysatornicol befindliche Halbschattendiaphragma (damit man den Rand der Laurentschen Platte genau sieht) einstellen kann. Die beiden Endstellungen des Auszugrohres kann man im voraus, z. B. durch passende Schrauben, begrenzen. Um eventuellen durch die Laurentsche Platte hervorgerufenen Schwierigkeiten bei Bestimmung des Reflexionswinkels und Anwendung des Kompensators vorzubeugen, habe ich an dem Halbschattendiaphragma einen beweglichen undurchsichtigen Schirm angebracht, womit man die Laurentsche Platte bedecken kann, um nur das durch die freie Hälfte des Diaphragmas durchgehende Licht zu benützen; durch einen Handgriff kann man den Schirm zurückdrehen. Will man den Reflexionswinkel bestimmen, so bedeckt man mit dem Schirme die Laurentsche Platte und stellt genanntes Okularfernrohr auf das Bild der Kollimatoröffnung. Die Laurentsche Platte bleibt auch bedeckt bei der Benützung des Kompensators[1]), d. h. indem man durch

1) Die beschriebene Halbschattenanordnung kann mit Vorteil angewendet werden bei Benützung eines Kompensators, welcher ein gleichmäßiges Gesichtsfeld gibt.

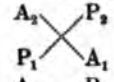
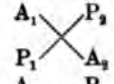
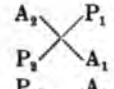
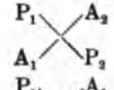
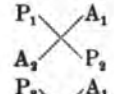
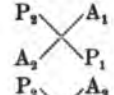
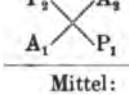
gleichzeitiges Drehen des Analysators und der Schraube des Kompensators die größte Dunkelheit des Bildes der Öffnung zu erlangen strebt. Wird dies erreicht, so öffnet man das ganze Gesichtsfeld, zieht das Okular des Fernröhrchens heraus bis man den Rand der Laurentschen Platte deutlich sieht und stellt durch Drehen des Analysators auf „Halbschatten" Sorgt man dafür, daß die Bewegungen des Handgriffes am Schirme des Halbschattendiaphragmas sowie des Okulars im Fernrohre gut begrenzt sind, so geht die Arbeit nicht viel langsamer als bei der gewöhnlichen Untersuchungsart.

Ich gebe hier eine Reihe von Beobachtungen der Stellungen des Analysators[1]) nach der gewöhnlichen Methode (Reihe I) und der beschriebenen Halbschattenmethode (Reihe II) an. Die Reihe I gibt die Stellungen des Analysators bei der größten Dunkelheit des Bildes der Kollimatoröffnung, die durch gleichzeitiges Wirken des Analysators und des Kompensators bei bedeckter Laurentscher Platte erreicht wurde. Die Reihe II gibt die Stellungen des Analysators nach dem Zurückdrehen des die Laurentsche Platte bedeckenden Schirmes und bei Anwendung der Halbschattenmethode. Die Beobachtungen wurden bei acht gegenseitigen Stellungen (die in der ersten vertikalen Reihe der Tabelle p. 183 gegeben sind) des Analysators und Polarisators[2]) ausgeführt. In jeder Stellung wurden je fünf Beobachtungen gemacht (die einzeln in den Reihen 1, 2, 3, 4, 5 angegeben sind). Die Beobachtungen nach beiden Methoden wurden abwechselnd nacheinander ausgeführt.

Als Lichtquelle diente in Leuchtgas–Sauerstoffflamme erhitztes, in eiserner Schale befindliches Kochsalz. Ein ca. 30 cm im. Durchmesser großer Konkavspiegel sammelte die Lichtstrahlen auf der Kollimatoröffnung, welche mit einer Kaliumbichromatplatte bedeckt war. Der Winkel zwischen den Hauptschnitten der Laurentschen Platte und des analysierenden Nicols betrug ungefähr 2°. Allerdings habe ich hier noch nicht größte Genauigkeit erlangt wegen nicht genügender Gleichmäßigkeit des Gesichtsfeldes. Die Ursache liegt mög

1) Der Kreis des Analysators ist in vier Quadranten geteilt, von 0 bis 90°. Die Nonien geben 1′ an.

2) Der Hauptschnitt des Polarisators machte immer einen Winkel von 45° mit der Einfallsebene (vgl. unten).

	I.					II.				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
	62°58′	62°57′	62°30′	62°47′	62°29′	61° 0′	61°10′	61° 8′	61° 8′	61° 0′
	62 49	63 14	62 9	62 34	62 30	61 0	61 7	61 14	61 11	61 6
	63 8	62 34	62 52	63 6	62 6	61 1	61 1	61 4	61 0	61 10
	63 7	62 56	63 19	62 2	62 45	61 7	61 5	61 3	61 10	61 10
	61 33	61 0	60 5	59 56	61 25	62 40	62 30	62 44	62 25	62 39
	61 59	60 20	61 8	60 48	61 6	62 50	62 45	62 44	62 44	62 48
	61 20	60 43	60 17	61 49	60 35	62 44	62 40	62 33	62 40	62 43
	60 55	61 6	60 20	60 49	60 26	62 44	62 41	62 32	62 43	62 40
Mittel:	62°14′	61°51′	61°35′	61°44′	61°40′	61°53′	61°52′	61°53′	61°53′	61°55′
	Im Mittel: 61° 49′ ± 6,7′					Im Mittel: 61° 53′ ± 0,5′				

licherweise in ungenauer Stellung der Öffnung im Kollimator oder in ungenügender Gleichmäßigkeit des Stahlspiegels, durch dessen Reflexion die Strahlen elliptisch polarisiert wurden ohne Zweifel spielt die Anwendung des Konkavspiegels zur Konzentration der Strahlen hier auch eine gewisse Rolle mit

Die angegebenen wahrscheinlichen Fehler der mittleren Resultate lassen deutlich die Vorzüge der Halbschattenmethode erkennen. Als Kompensator diente bei diesen Beobachtungen ein Babinet-Soleilscher Kompensator, dessen Konstante (in Umkehrungen der Schraube) für das benutzte Licht 26,73 war. Die Genauigkeit der Kompensatorablesungen, obgleich dabei nur die eine Hälfte des Gesichtsfeldes benützt wurde zeigte sich augenscheinlich größer als bei der gewöhnlichen Methode, d. h. als wenn man das Fernrohr des Spektrometers mit seinem gewöhnlichen Objektiv und Okular (ohne Halbschattendiaphragma) benützte. Dies rührt wahrscheinlich von der kleinen Vergrößerung des von mir benützten Okularfernröhrchens[1]) her, weshalb die Helligkeit des Bildes der Kollimatoröffnung größer als bei der üblichen Methode (bei Benutzung eines Fernrohres mit ziemlich großer Vergrößerung war. Der wahrscheinliche Fehler des Mittels einer analogen Reihe der hier angegebenen Beobachtungen betrug nur einige Einheiten der letzten (dritten) Dezimale.

Warschau, April 1905. Physikalisches Laboratorium des Polytechnischen Instituts.

1) Die Vergrößerung dieses Fernröhrchens bei Einstellung auf das Halbschattendiaphragma war ungefähr der Vergrößerung der in den Halbschattensaccharimetern angewandten gleich.

(Eingegangen 18. April 1905.)

11. *Pyrometrische Untersuchung einiger „flüssiger" Kristalle;* *von Th. Rotarski und S. F. Žemčužnyj.*

Noch bis zum heutigen Tage ist die Frage offen, ob die flüssigen Kristalle homogene Stoffe oder Mischungen sind: der von vielen Forschern verfochtenen Theorie von O. Lehmann[1]) steht gleichberechtigt die von G. Tammann[2]) vertretene Emulsionstheorie gegenüber.

Unser Ziel bei dieser Arbeit war festzustellen, ob beim Trübwerden bez. Festwerden der Schmelze die Wärmeausscheidung einem bestimmten *Temperaturpunkt* oder einem *Temperaturintervall* entspricht. Zu unseren Diensten stand das selbstregistrierende Pyrometer von Prof. N. Kurnakow[3]), das sich bei anderen Versuchen schon trefflich bewährt hatte: es notierte Wärmemengen, die empfindliche Thermometer nicht mehr anzeigten. Die Kurve der Emulsionen (Nr. 5) dürfte zum Beweis genügen.

Jede Wärmeentwickelung, ob durch Änderung des Aggregatzustandes oder Übergang aus einer Modifikation in die andere hervorgerufen, ändert den normalen Verlauf der vom Pyrometer gezeichneten Abkühlungskurve. Bald tritt eine Biegung, ein horizontales Kurvenstück auf, bald ein mehr oder weniger steiler Anstieg der Kurve und darauf folgend ein jäher Abfall — je nach der Wärmemenge, die in der Zeiteinheit frei wird.

1) Nach dem Druck der Monographie von O. Lehmann „Flüssige Kristalle" (W. Engelmann, Leipzig 1904) sind noch folgende Arbeiten zur behandelten Frage erschienen: A. C. de Kock, Zeitschr. f. phys. Chem. 48. p. 129. 1904; G. Bredig u. G. v. Schukowsky, Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft 37. p. 3419. 1904; Al. Coehn, Zeitschr. f. Elektrochemie Nr. 45. p. 856. 1904; H. Monmouth Smith u. W. H. McClelland, Am. Chem. Soc. 26. p. 1446. 1904; Chem. Centralbl. I p. 232. 1905; O. Lehmann, Ann. d. Phys. 16. p. 160. 1905.

2) G. Tammann, Wied. Ann. 68. p. 655. 1899; Ann. d. Phys. 4. p. 524. 1901; 8. p. 108. 1902.

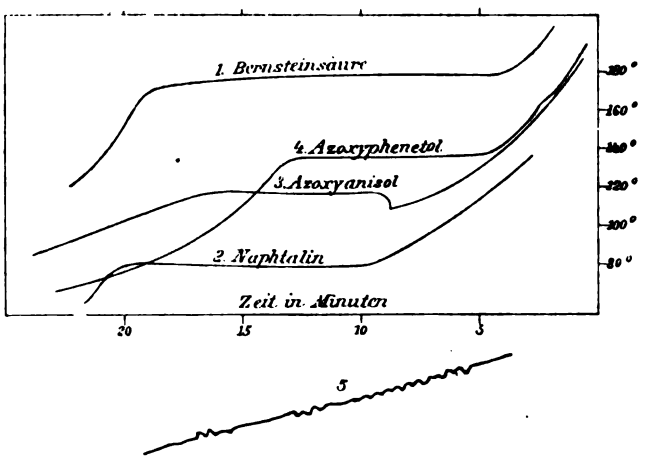
3) N. S. Kurnakow, Zeitschr. f. anorg. Chem. 42. p. 184. 1904.

Nachstehendes Diagramm gibt eine Übersicht der von u gewonnenen Resultate. Es ist eine dreimal verkleinerte Repr duktion des Bromsilberpapieres, das bei diesen Versuchen i Pyrometer war. Um die Temperaturablesung zu erleichter sind auf demselben Blatt vom Apparat noch zwei Grundlini eingezeichnet:

1. Erstarrungskurve der Bernsteinsäure (180°),
2. „ von Naphtalin (80°).

Da von den bekannten flüssigen Kristallen Azoxyanis und Azoxyphenetol am meisten studiert sind, so haben w diese Stoffe zur pyrometrischen Untersuchung benutzt. Das Ve suchsmaterial war sorgfältigst von Azoverbindungen gereinig

Vom Pyrometer gezeichnete Kurven.



Die Erstarrungskurve von 40 g *Azoxyanisol* (Nr. 3) zeigt beim Abkühlen mit und ohne Luftmantel, daß die Temperatu des Trübwerdens bez. Klarwerdens (135°) nicht konstant un scharf ist, so daß sie auf der Kurve nicht hervortritt; bei Trübwerden tritt ein leichtes Zittern ein, das bis zur Tem peratur der endgültigen Erstarrung anhält.

Wird *Azoxyphenetol* (28 g) ohne Luftmantel abgekühlt, s markiert das Pyrometer die Temperatur des Trübwerdens (165 durch ein kleines Häkchen. Falls langsamer abgekühlt wir

so verkleinert sich das Häkchen; es liegt nahe, anzunehmen, daß es bei sehr allmählicher Abkühlung ganz verschwindet. Der Grund, warum das Häkchen verschwindet, liegt auf der Hand: bei plötzlichem Abkühlen scheidet sich die Emulsion schnell aus, bei langsamem allmählich. Das Zittern der Kurve ist ganz unbedeutend, jedoch auf dem Originalblatt deutlich zu erkennen.

Dem *Erstarren* des Azoxyanisol bez. Azoxyphenetol entspricht ein langes, parallel der Abszissenachse verlaufendes Kurvenstück. Je langsamer abgekühlt wird, um so länger wird dieser Teil der Kurve, ohne etwas an Schärfe zu verlieren. Hier liegen also die Verhältnisse durchaus anders, als bei der Temperatur des Trübwerdens von Azoxyphenetol.

Die pyrometrische Untersuchung von *Emulsionen* (Nitrobenzol + Wasser, Phenol + Wasser, Para-Anisidin + Wasser) hat gezeigt, daß bei Ausscheidung von Emulsionen eine charakteristische Zickzackkurve (Nr. 5) — das Diagramm gibt einen Teil der vom Pyrometer gezeichneten Kurve in doppelter natürlicher Größe wieder — registriert wird, die eine gewisse Ähnlichkeit mit der Trübungskurve von Azoxyanisol und Azoxyphenetol bekundet; bei letztgenannten war, da sie zäher als Wasser sind und auch die Wärme schlechter leiten, eine so typische Zickzacklinie nicht zu erwarten. Falls allmählicher abgekühlt wird, so gehen die Zickzacke in Wellen über, verflachen eben wie das Häkchen beim Azoxyphenetol. An den reinen Komponenten der Emulsionen (Wasser, Phenol, Nitrobenzol u. a.) konnten bei Kontrollversuchen keine Zickzacke in der Abkühlungskurve konstatiert werden.

Unter den *Legierungen* sind einige bekannt, die, bei höherer Temperatur unbegrenzt mischbar, sich beim Abkühlen in zwei Schichten teilen. Einige dieser Legierungen (Zn + Bi, Zn + Pb, Al + Pb) wurden pyrometrisch untersucht, doch gelang es nicht, einen Wärmeeffekt beim Zerfall in zwei Schichten zu konstatieren; offenbar ist die Wärmetönung gering und vollzieht sich das Entmischen sehr langsam.

Wie K. Hüttner und G. Tammann[1]) nachgewiesen haben,

1) K. Hüttner u. G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 43. 327. 1904.

kann die Umwandlungswärme in weiten Grenzen variieren sie kann die Schmelzwärme bedeutend übersteigen, kann abe auch Null sein, wie z. B. beim Kaliumbichromat[1]), das wi resultatlos im Pyrometer untersucht haben.

Jedoch ist bisher kein Fall bekannt, wo die Schmelz wärme den Nullwert annimmt, wie wir es an der Abkühlungs kurve des Azoxyanisol bei 135° sehen. Es ist klar, daß di Temperatur des Trübwerdens bez. Klarwerdens nicht, wi momentan fast allgemein[2]) angenommen, für einen Schmelz punkt gehalten werden darf. Am zweckmäßigsten werden di Temperaturen, welche das Existenzgebiet der flüssigen Kristall einschließen, folgendermaßen bezeichnet: die untere Grenze bei welcher die festen Kristalle in eine trübe Flüssigkeit über gehen, als Schmelz- bez. Erstarrungspunkt, die obere Grenze bei der die trübe Flüssigkeit sich aufhellt, als Klarwerdens bez. Trübwerdenstemperatur.

Die beschriebenen Versuche ergeben, daß auch die Ab kühlungskurven von Azoxyanisol und Azoxyphenetol zugunste der Emulsionstheorie sprechen.

Petersburg, Polytechnikum 1905.

---

1) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen p. 40.

2) H. W. Bakhuis Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte I p. 143. 1901.

(Eingegangen 18. März 1905.)

12. *Über die Berechnung der Konstanten a und b der van der Waalsschen Gleichung aus den kritischen Werten;* *von J. P. Kuenen.*

Über diesen Gegenstand ist im Märzheft dieser Annalen eine Abhandlung von Hrn. E. Haentzschel erschienen[1]), wozu ich mir die folgenden zwei Bemerkungen erlaube.

I. Aus der Zustandsgleichung in der Gestalt

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = (1 + a)(1 - b)\frac{T}{273}$$

ergibt sich für die kritischen Größen

$$p_k = \frac{a}{27\,b^2}, \qquad T_k = \frac{8 \times 273 \times a}{27\,b(1 + a)(1 - b)}.$$

Die Herren Guye und Friderich[2]) haben bei ihren Berechnungen von a und b nach diesen Formeln aus beobachteten Werten von p_k und T_k eine mühsame Rechnungsweise angewandt und dann auch eine allerdings nicht sehr genaue Näherungsformel für b angegeben. Dagegen erhält Hr. Haentzschel nach einer hübschen geometrischen Methode eine Näherungsformel, welche die Konstanten mit der erforderlichen Genauigkeit zu ermitteln gestattet.

Ich möchte nun darauf hinweisen, daß sich aus den obigen Formeln für p_k und T_k unmittelbar ohne jede Komplikation eine Näherungsberechnung herleiten läßt, welche sogar der von Haentzschel angegebenen an Einfachheit und Strenge überlegen sein dürfte. Da a und b kleine Brüche sind, erhält man Näherungswerte für diese Konstanten, indem man zunächst das Produkt $(1 + a)(1 - b)$ ausläßt. Es ergibt sich dann

$$b_0 = \frac{T_k}{8 \times 273 \times p_k}, \qquad a_0 = 27\,p_k b_0^2.$$

1) E. Haentzschel, Ann. d. Phys. 16. p. 565. 1905.

2) Ph. A. Guye u. L. Friderich, Arch. d. sc. phys. et nat. de Genève (4) 9. p. 505. 1900; 13. p. 559. 1902.

Man multipliziert jetzt b_0 mit $(1 + a_0)(1 - b_0)$, wofür auc $(1 + a_0 - b_0)$ geschrieben werden darf, und berechnet dan wieder a nach der Formel: es zeigt sich, daß die so erhalten zweite Annäherung schon genügt.

Beispiel.[1]) Für Kohlendioxyd ist $T_k = 304{,}35$ und $p_k = 72{,}$

$$b_0 = \frac{304{,}35}{8 \times 273 \times 72{,}9} = 0{,}001912.$$

$$a_0 = 27 \times 72{,}9 \times 0{,}001912^2 = 0{,}007198.$$

$$1 + a_0 - b_0 = 1{,}005286.$$

$$b = 0{,}001922 \text{ (H. 19215)} \quad a = 0{,}007274.$$

Eine weitere Annäherung könnte nur noch in einzelnen Fälle die letzte Dezimale in b um eine Einheit erhöhen.

Ich bezweifle kaum, daß die sich in der Literatur vo findenden Werte der Konstanten gewöhnlich nach dieser Method ermittelt worden sind, wie ich dieselbe auch immer selbst ver wendet habe. Übrigens zeigt sich leicht, wenn man in de Formeln von Haentzschel die Substitutionen ausführt, da dieselben mit den obigen einfacheren nahe übereinstimmen.

II. Meine zweite Bemerkung bezieht sich auf die For der Zustandsgleichung selbst. Der in dieselbe eingesetzte Wer für die Gaskonstante R, nämlich $(1 + a)(1 - b) : 273$, setzt al Volumeinheit das Volum der Substanz bei einer Atmosphär und 273° voraus. Bei Gasen kann das Volum unter diese Bedingungen wirklich gemessen werden und hat die genannt Volumeinheit einen praktischen Vorteil. Bei Flüssigkeiten i das offenbar nicht der Fall, weil das fragliche Volum do der nicht-stabilen Region zugehört und bei Stoffen mit hohe Siedepunkte sogar imaginär sein wird. Es kommt also dan dieser Einheit keine experimentelle Bedeutung zu. Aber auc in theoretischer Hinsicht wäre eine andere Einheit vorzuziehe wenn man nämlich für die Stoffe vergleichbare Werte von de Konstanten a und b erhalten will, so soll nicht das wirklich Volum bei einer Atmosphäre und 273°, sondern das Idea volum genommen werden. Letzteres ist im Verhältnis $(1 + a$ $(1 - b)$ größer als ersteres und die Konstante R hat in dieser

1) E. Haentzschel, l. c. p. 572.

System den universellen Wert 1 : 273. Die Zustandsgleichung erhält dann die einfache Form

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \frac{T}{273}.$$

Diese Wahl der Volumeinheit hat also noch den praktischen Vorteil, daß die oben betrachtete Komplikation der Berechnung von a und b verschwindet, und daß sich dieselben mittels einer einzigen Operation ergeben; für Kohlendioxyd wären also beispielsweise die oben mit a_0 und b_0 bezeichneten Werte zu nehmen.

Es lassen sich Volummessungen bez. Dichtemessungen bei Flüssigkeiten leicht diesen idealen Einheiten anschließen: man hat nur die gemessenen spezifischen Volumina mit dem Molekulargewicht zu multiplizieren und dann durch das normale Molekularvolum, 22412 ccm (D. Berthelot), zu dividieren. Bei Gasen, wenn die Masse unbekannt ist und nur das wirkliche Volum bei einer Atmosphäre und 273° gemessen ist, müssen die Volume noch auf Normaleinheiten reduziert werden; die dazu erforderliche Abweichung vom Gasgesetze zwischen $p = 0$ und $p = 1$ ist für die meisten Gase mit für den obigen Zweck genügender Genauigkeit bekannt: dieselbe ergibt sich am leichtesten aus einer absoluten Dichtebestimmung. Wollte man dieselbe aus den Konstanten a und b berechnen, so wäre nicht $(1 + a_0)(1 - b_0)$, sondern $(1 + a)(1 - b)$ zu nehmen; große Genauigkeit wäre jedoch offenbar auf diesem Wege nicht zu erwarten.

(Eingegangen 20. April 1905.)

13. *Einige Bemerkungen zur Arbeit des Hrn. W. Merckens: „Über strahlenartige Einwirkungen auf die photographische Bromsilbergelatine“; von O. Stöckert.*

Die Tatsache, daß Aluminiumfolie und unechtes Blattgold eine auf die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, die an der Oberfläche dieser Körper stattfindet, zurückzuführende Einwirkung auf die photographische Platte ausüben, ist auch mir bei Ausführung meiner Untersuchungen bekannt gewesen. Nun ergibt aber die durch Wasserstoffsuperoxyd bestrahlte Aluminiumfolie bereits bei einer Expositionszeit eine deutliche Einwirkung auf die Platte, bei der nicht bestrahlte Folie überhaupt noch keine solche erkennen läßt. Diese *verstärkte* Einwirkung schreibe ich den durch das Aluminium dringenden Wasserstoffsuperoxydstrahlen zu.

Ferner möchte ich darauf hinweisen, daß ich niemals behauptet habe, daß man es bei diesen Erscheinungen mit einer „direkten Ätherstrahlung“ oder „einer Einwirkung von Ätherschwingungen auf die photographische Platte“ zu tun hat. Meine schon in meiner ersten Veröffentlichung[1]) und später wiederholte[2]) Meinung ist vielmehr immer die gewesen, daß man es hier mit einer materiellen Strahlung, einer Ionenwirkung, analog den in dieser Art wirkenden Sorten der Radiumstrahlen zu tun hat, eine Anschauung, zu der sich nach meiner Auffassung auch Graetz in seinen Arbeiten schließlich bekennt. In diesem Sinne ist allerdings „die Reaktion auf die photographische Platte von Materie hervorgerufen“, aber daran muß ich festhalten, daß es sich hierbei nicht um eine Wirkung von Wasserstoffsuperoxyddämpfen (gibt es denn überhaupt solche?) handelt, sondern daß die ausgesandten materiellen

1) O. Stöckert, Naturw. Rundschau **19.** p. 358. 1904.

2) O. Stöckert, Zeitschr. für angew. Chemie **17.** 1904. Heft 44 p. 1671: Neue Strahlen in Harzen? Zeile 26.

hen (Ionen) den Weg zwischen Wasserstoffsuperoxydoberе und Platte in geradlinigen Bahnen zurücklegen. Dafür ht zunächst der einwandfreie Versuch von Graetz[1]), nach ein zwischen Platte und Flüssigkeitsoberfläche hindurchıgter Luftstrom die Einwirkung auf die Platte nicht beıßt, dafür spricht weiter die von mir in schon erwähnter ffentlichung[2]) beschriebene Aufnahme eines Glasstreifens. r sprechen weiter Aufnahmen, wie die nebenstehende, las Schattenbild eines Schlüssels zeigt und in folgender e ausgeführt ist.

einem Gefäß mit sserstoffsuperoxyd ın zwei Fäden (dien sind auf dem ı sichtbar, die ein- ge Verdickung des lsselbartes ist der en des um den geschlungenen Fader Schlüssel freiebend aufgehängt, ber in 2—3 mm Abl die Platte angeıt, so daß ein „discharfes Aufliegen" haus vermieden war.

Flüssigkeitsoberе befand sich 4 bis ı unter dem Schlüs-

das Ganze stand in einem großen verdunkelten Zimmer war nur leicht mit einem keineswegs dicht schließenden ın Holzkasten überdeckt, die Expositionszeit betrug 25 Min. Dämpfen derartige Abbildungen zu erhalten, deren ich größere Anzahl von verschiedenen Gegenständen und mit hieden gewählten Entfernungen hergestellt habe, ist nach er Ansicht ausgeschlossen.

---

1) L. Graetz, Ann. d. Phys. 9. p. 1101. 1902.
2) O. Stöckert, l. c.

Ferner möchte ich darauf hinweisen, daß meine Auffassung vielleicht auch für eine Erklärung der Aktivierungserscheinungen den Weg weist, wie sie Dony Hénault[1]) für die Gelatineschicht der photographischen Platte und ich für in Holz enthaltene Harze in einigen bei anderer Gelegenheit[2]) schon erwähnten Versuchen nachgewiesen haben. Ich hatte damals mit starken Harzadern durchsetztes Holz lange Zeit in einem völlig trocknen und dunklen Raume aufbewahrt, worauf sich, wie zu erwarten, selbst bei vieltägiger Expositionszeit keine Einwirkung auf die Platte ergab. Schon nachdem einige dieser Holzstücke nur einige Stunden in einem großen luftigen, aber ebenfalls völlig dunklen Raume über einem Gefäß mit Wasserstoffsuperoxyd hängend sich befunden hatten, war die Wirkung der im Holze enthaltenen Harzadern auf die Platte wieder vollkommen vorhanden, die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd an der Oberfläche des Harzes durch die Bestrahlung also wieder eingeleitet.

Einige der übrigen von Hrn. Merckens gemachten Beobachtungen möchte ich geradezu als Stützen meiner Auffassung in Anspruch nehmen. Es dringen selbstverständlich, da schon nach Russells Untersuchungen die Gelatine für diese Strahlung durchlässig ist, die in ihren geraden Bahnen fliegenden Teilchen durch die Schicht der photographischen Platte hindurch, bis sie auf einen für diese Strahlung undurchlässigen Körper stoßen. Dieser ist im vorliegenden Falle die Glasscheibe. Daß sich als ein solcher Körper gerade Glas erwiesen hat, erscheint mir deswegen nicht besonders wunderbar, weil wir in den Kathodenstrahlen ein Beispiel materieller Strahlung besitzen, für die Glas auch undurchlässig ist, von der Metalle (Aluminium) aber durchdrungen werden. Da nun dort, wo die abgeschleuderten Teilchen aufgehalten werden, die Wirkung auf das Bromsilber stärker sein wird als in den Teilen der Schicht, die durchflogen werden, so muß naturgemäß das Bild zuerst auf der am Glas anliegenden Seite der Schicht und nicht, wie bei Lichtstrahlen, an der freien Oberfläche derselben erscheinen.

Da bei Benutzung von Films der für die Strahlung un-

1) O. D. Hénault, Travaux de l'institut Solvay. 1903.
2) O. Stöckert, l. c.

durchlässige Körper fehlt, so werden aus denselben Gründen bei diesen „leichte Einwirkungen verloren gehen".

Schließlich möchte ich nochmals darauf hinweisen, daß Richarz[1]) gleichartige Erscheinungen, die beim Ozon auftreten, auch auf eine Emission von Ionen zurückführt, und daß K. Schaum und W. Braun[2]) wenigstens eine Ionennebenwirkung anerkennen.

Realgymnasium Chemnitz, den 27. April 1905.

1) F. Richarz, Sitzungsber. der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg. Nr. 6. Juli 1904.

2) K. Schaum u. W. Braun, Zeitschr. f. wissensch. Photogr. 2. p. 285—290. 1904.

(Eingegangen 28. April 1905.)

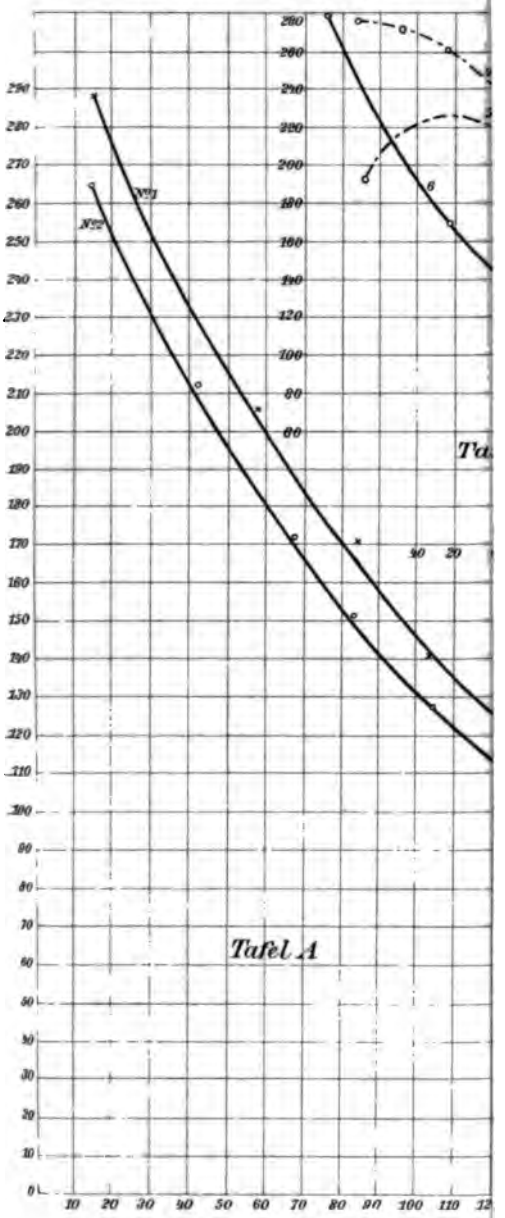
14. *Berichtigung;* *von M. Reinganum.*

In der Arbeit „Bemerkung zur Elektrooptik der Metalle", Bd. 16. p. 959, ist infolge eines Versehens die Leitfähigkeit des Kupfers bei 18° zu $39{,}2 \cdot 10^{-5}$ angesetzt worden. Die richtige Zahl muß lauten $57{,}2 \cdot 10^{-5}$, danach ist $e^2 N/m$ von $47{,}04 \cdot 10^9$ in $68{,}5 \cdot 10^9$ und eN von $2{,}53 \cdot 10^3$ in $3{,}68 \cdot 10^3$ Einh. zu ändern.

Da nur die Größenordnung festgestellt werden soll, so ist die Korrektion für das Resultat nicht von Bedeutung.

(Eingegangen 24. Mai 1905.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.


N°1
N°2
Tafel A

Ich suche von

Poggendorffs Annalen

nachstehende Bände und zahle dafür gute Preise:

Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie. Band 31—87. (1834—1852.)

Wiedemanns Annalen der Physik und Chemie. Band 1—8. (1877—1879.)

Auch einzelne Bände oder größere Serien, in denen diese Bände vorkommen, werden angekauft, ev. umgetauscht.

Gefällige Offerten an die

Verlagsbuchhandlung von Johann Ambrosius Barth-Leipzig.

Verlag von **Johann Ambrosius Barth** in Leipzig.

Zwanglose Abhandlungen aus dem Gebiete der Elektrotherapie und Radiologie und verwandter Disziplinen der medizinischen Elektrotechnik. Herausgegeben von Dr. Hans Kurella-Breslau und Professor Dr. A. Luzenberger-Neapel.

Heft 1: Das Wesen der Kathoden- und Röntgenstrahlen. Von Privatdozent Dr. Johannes Stark-Göttingen. M. —.80

Heft 2: Die Wärmestrahlung, ihre Gesetze und ihre Wirkung. Von Dr. Fritz Frankenhäuser. M. 1.50

Saiten-Galvanometer

nach **Prof. Einthoven.**

Physikalisch-mechanisches Institut

von

Prof. Dr. M. Th. Edelmann, München.

Illustrierte Preisliste über physikal. Präzisionsinstrumente gratis und franko.

Universal-Projektions-Apparat

Ed. Liesegang, Düsseldorf.

Eingerichtet für die Projektion von Glasdiapositiven, Experimenten (horizontal und vertikal), undurchsichtigen Gegenständen (episkopische Projektion), mikroskopische Projektion, ferner für Versuche mit parallelem Lichtstrahlenbündel.

Der Übergang von der einen Projektionsweise zur anderen wird bewirkt durch Drehung eines Spiegels.

Unser

Universal-Projektions-Apparat

ermöglicht es, horizontal und vertikal angeordnete Experimente, Abbildungen aus Büchern, Glasdiapositive, undurchsichtige Gegenstände in beliebiger Reihenfolge zu projizieren, **ohne Pause zwischen den einzelnen Darstellungen.**

Näheres finden Sie in Liste Nr. 86.

ED. LIESEGANG,
Düsseldorf a. Rh.,
Vollmerswertherstrasse.

Werkstätten für Projektions-Apparate.
Gegründet 1854.

Leppin & Masche

Berlin SO. Engelufer 17.

Fabrik wissenschaftlicher Instrumente.

Elektrische Centrifugalmaschine, D.R.G.M. M. 185.—

Zählwerk mit regulierbarer Tourenzahl . . . . . „ 30.—

Athen 1904: „Goldene Medaille".

St. Louis 1904: „Grand Prix".

RICHARD MÜLLER-URI, Braunschweig,

neben der Techn. Hochschule.

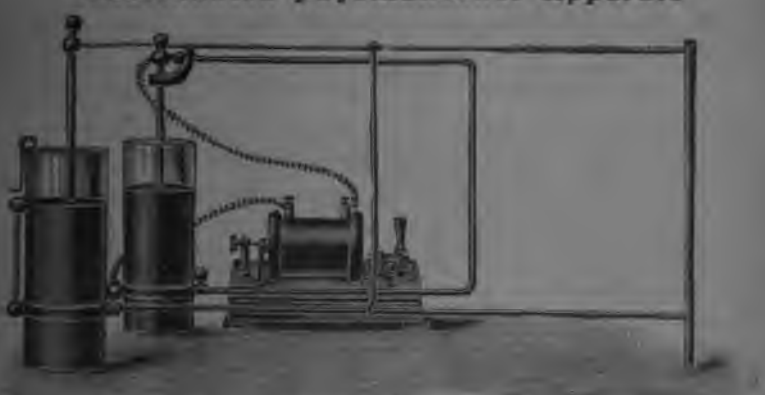
Neueste glastechnische Constructionen. Quecksilber-Bogenlampen. Quecksilberlicht-Röhren. Lichtelektrische Apparate. Thermometer für flüssige Luft. Elektroskope. Braun'sche Röhren. Stromdemonstrationsapparat D. R. G. M. Wärmeleitungsapparat D. R. G. M. Original-Vacuumscala etc. etc.

Paul Gebhardt Söhne

Mechaniker und Optiker

Berlin C., Neue Schönhauserstr. 6

Fabrikanten physikalischer Apparate



Demonstrationsapparate aller Fächer. Apparate nach Lodge, Tesla und Hertz. Einfache Instrumentarien zur Demonstration stehender elektrischer Wellen und der singenden Bogenlampe. Gangbares Modell des Kontrollers b. elektr. Straßenbahnen.

Neueste Preisliste 16 mit

ca. 4000 Nummern und ca. 1900 Illustrationen gratis und franko.

Grand Prix und Gold. Medaille Weltausstellung St. Louis 1904.

Ehrhardt & Metzger Nachf. (Inhaber: K. Friedrichs.)

Darmstadt.

Fabrik und Lager chemischer, elektrochemischer und physikalischer Apparate und Gerätschaften.

Komplette Einrichtungen chemischer und physikalischer Laboratorien. Mikroskopische Utensilien. Sterilisierungsapparate. Brutschränke. Resistenzglas. Weber'sches Glas. Jenaer und Böhmische Glaswaren.

Spezialapparate für Elektrochemie und Physik.

Mechanische Werkstätten. Tischlerei.

Chemikalien erster Firmen zu Originalpreisen.

Vielfache Auszeichnungen. — Export nach allen Weltteilen.

Otto Wolff, Werkstatt für elektrische Messinstrumente.

Berlin W., Carlsbad 15.

Spezialität seit 1890:

Präcisions-Widerstände a. Manganin

nach der Methode der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

(Vergl. Zeitschrift für Instrumentenkunde, Juli 1889, Januar 1890, Nov.-Dezember 1895.)

Normal-Widerstände von 0,0001—100000 Ohm. — Abzweig-Widerstände von 1—0,00001 Ohm mit Petroleum- oder Luftkühlung, für Stromstärken bis 5000 Amp. — Rheostaten, Wheatstone'sche Brücken, Thomson'sche Doppelbrücken für alle Messbereiche, mit Stöpsel- oder Kurbelschaltung, in jeder gewünschten Ausführung. — Kompensations-Apparate für genaue Spannungsmessung in 3 Modellen. — Normal-Elemente, beglaubigt von der Physik.-Techn. Reichsanstalt. — Sämtliche Widerstände auf Wunsch als Präcisionswiderstände beglaubigt. — Verkaufslager von Manganin-Draht und -Blech von der Isabellenhütte in Dillenburg.

— *Illustrierte Preisliste.* —

W. APEL, Universitäts-Mechaniker, Inh. DR. M. APEL.

Geschäftsgründung 1891. **Göttingen.** Geschäftsgründung 1868.

Chemische und physikalische Apparate.

Spezialität:

Rauchgasapparate, Calorimeter zur Bestimmung des Brennwertes der verschiedenen Brennstoffe und von Gasen, nach Ferd. Fischer.

Thermometer nach Ferd. Fischer. (Taschenbuch für Feuerungstechniker.)

Apparat z. Bestimmung d. **Dielektricitätsconstanten** nach Nernst. (Zeitschr. f. physik. Chemie. XIV, 4.)

Totalreflectometer nach Kohlrausch.

Demonstrationsapparate n. Behrendsen und Grimsehl.

Krystallmodelle aus Holz und Glastafeln nach Klein, Naumann und Rose.

Milchprüfungsbestecke nach Tollens.

Gülcher's Thermosäulen mit Gasheizung.

Vorteilhafter Ersatz für galvanische Elemente.

Konstante elektromotorische Kraft.

Geringer Gasverbrauch.

Hoher Nutzeffekt.

Keine Dämpfe kein Geruch.

Keine Polarisation, daher keine Erschöpfung.

Betriebsstörungen ausgeschlossen.

Einziger Fabrikant: **Julius Pintsch, Berlin O.,** Andreasstr. 72/73.

Fabrik-Marke.

Emil Gundelach,

Gehlberg in Thüringen.

Glasgeräte und Apparate

für

wissenschaftlichen und technischen Gebrauch.

Welt-ausstellung St. Louis höchste Auszeichnung **Grand Prix.**

= Glasröhren. =

Elektrische Vakuum-Röhren

nach **Geißler, Crookes, Puluj, Tesla, Meore** usw.

Röntgen-Röhren.

(Bis Jetzt über 48000 Röntgen-Röhren geliefert.)

Die Firma besteht seit 1863.

Leipziger Glasinstrumentenfabrik F. O. R. GOETZE,

Leipzig, Härtelstr. 4.

Spektralröhren mit allen Gasen, speziell Argon und Helium. D.R.G.M. No. 189763.

Spezialitäten:

Apparate nach Beckmann zur Bestimmung des Molekulargewichtes. **Elektrische Vakuum-Röhren** nach *Geissler, Puluj, Crookes, Goldstein* usw. **Normal-Thermometer** aller Arten nach Bestellung. **Glastechnische Apparate** nach Skizze und Angabe.

Man verlange Listen!

A. E. G.-Funken-Induktoren

für jede gewünschte Funkenlänge.

Quecksilber-Turbinen-Unterbrecher

für Gleichstrom.

Gleichstrom-Turbinen-Unterbrecher,
einfaches Modell.

Quecksilber-Turbinen-Unterbrecher

für Wechselstrom mit Synchronismus-Anzeiger,

ermöglicht das Laden von Akkumulatoren aus Wechselstromnetzen.

Röntgen-Röhren.

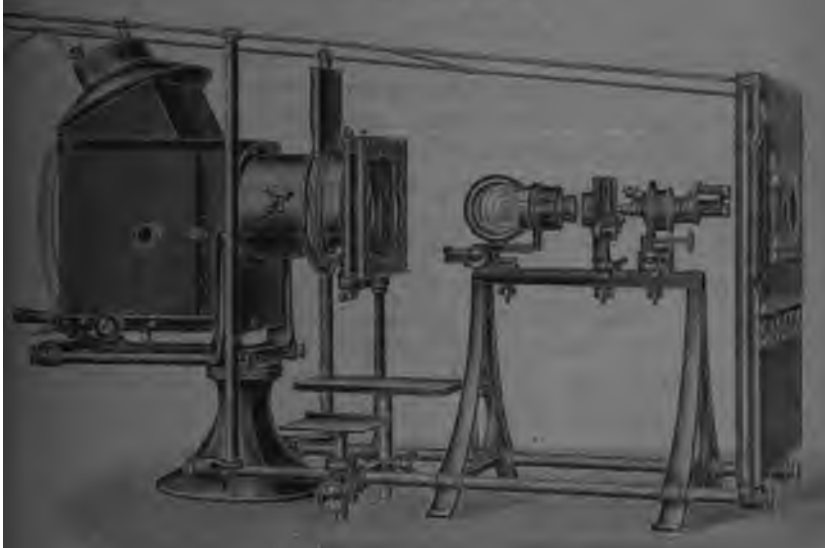
Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft

BERLIN.

E. LEITZ

Optische Werkstätte

Wetzlar.



Universal-Projektionsapparat

für diaskopische, mikroskopische und episkopische Projektion.

Mikroskope

Mikrotome und mikrophotographische Apparate.

Zweiggeschäfte:

Berlin NW., Luisenstr. 45. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 64.

St. Petersburg, Woskressenski 11.

New York, 30 East 18th Str. **Chicago**, 32—38 Clark Str.

Vertretung für **München**: Dr. A. Schwalm, Sonnenstr. 10.

!! **Selen-Zellen und -Apparate** !!

für

Telephonie ohne Draht

sowie sämtliche elektrophysikalische Demonstrations-Apparate liefern

CLAUSEN & v. BRONK, Berlin SO. 26
Reichenbergerstr. 36.

Man verlange gratis und franco illustr. Preisliste.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

SODDY, FREDERICK, Dozent der physikalischen Chemie und Radioaktivität in Glasgow, **Die Radioaktivität** in elementarer Weise vom Standpunkte der Desaggregationstheorie aus dargestellt. Unter Mitwirkung von L. F. Guttmann, übersetzt von Prof. G. Siebert. [XII, 216 Seiten.] 1904. M. 5.60, geb. M. 6.—

Der Verfasser hat hier eine zusammenhängende Darstellung der bemerkenswerten Reihe von Untersuchungen gegeben, welche Becquerel's bekannte Entdeckung zur Folge hatte. Das Buch ist dazu bestimmt, Studierenden und solchen, die sich im allgemeinen für den Gegenstand interessieren, die Hauptargumente und die wichtigsten experimentellen Daten vorzuführen, durch welche man die Resultate erzielt hat, es dient auch als Einleitung für das Studium ausführlicherer Werke, sowie der Originalabhandlungen von Curie, Rutherford etc.

BESSON, PAUL, Das Radium und die Radioaktivität, allgemeine Eigenschaften und ärztliche Anwendungen. Mit Vorwort von d'Arsonval. Deutsch von W. von Rüdiger. [VIII, 115 Seiten.] 1905. M. 3.60, geb. M. 4.—

Die Radioaktivität der Materie eröffnet ganz neue Perspektiven, nicht nur für den Physiker, sondern auch für den Chemiker, Mechaniker, Philosophen, Physiologen und Mediziner.

Ein größerer Teil des Buches ist den physiologischen und therapeutischen Wirkungen des Radiums gewidmet, so daß sich der Leser auch über diesen Stoff unterrichten kann.

HOFMANN, KARL, Die radioaktiven Stoffe nach dem neuesten Stande der wissenschaftlichen Erkenntnis. 2. vermehrte und verbesserte Auflage. [76 Seiten.] 1904. M. 2.—

Elektrochemische Zeitschrift: Wenn es der Verfasser unternommen hat, durch vorliegendes Werk die Kenntnisse von den radioaktiven Stoffen und ihren Wirkungen auch in den Kreisen zu verbreiten, die diesem Gebiete bisher fern gestanden, so hat er sich damit sicherlich eine sehr verdienstvolle Aufgabe gestellt. Das Werk enthält einen vollständigen Überblick über unser gesamtes Wissen von den Erscheinungen der Radioaktivität und zwar in kurzer, prägnanter Darstellung. Trotz dieser Kürze wird es jedoch auch für denjenigen von Nutzen sein, der sich eingehend über das vorliegende Gebiet unterrichten will, oder der es durch eigene Forschungen weiter auszubauen gedenkt.

Ferner erschien soeben:

Magnetische Kraftfelder.

Die Erscheinungen des Magnetismus, Elektromagnetismus und der Induktion dargestellt auf Grund des Kraftlinien-Begriffes.

Von

H. Ebert.

Professor der Physik an der technischen Hochschule zu München.

Zweite, vollkommen neu bearbeitete Auflage.

8°. XII, 415 S. Mit 167 Abbildungen im Text. Mk. 7.—, geb. Mk. 8.—

Dr. Schleussner's Trockenplatten

erfreuen sich auch in wissenschaftlichen Kreisen wegen ihrer hohen **Empfindlichkeit** und **Gleichmässigkeit** einer allgemeinen Beliebtheit.

Spezialitäten: Momentplatten für Astronomische und Röntgenaufnahmen, für Aufnahmen fliegender Geschosse, Microphotographie und Spectralphotographie. — Orthochromatische Platten. Abziehplatten für Lichtdruck, Celluloidfolien. — Rollfilms für Tageslichtkassetten.

Trockenplattenfabrik a. Actien

Dr. C. Schleussner, Aktiengesellschaft in **Frankfurt a. M.**

Koch & Sterzel, Fabrik elektrischer Apparate

Dresden-A.,

Zwickauerstraße 42

Resonanz-Transformatoren (Funken-Transformatoren)

(s. Annalen IV. Folge, Band 14.

Laboratoriums-Transformatoren m. vielfach. Spannungsunterteilung f. alle Nieder- u. Hochspannungen bis 200000 Volt. Hochspannungs-Gleichrichter. Funkeninduktoren bis 150 cm Schlagweite. Komplette Röntgen-Einrichtungen. Wechselstrom-Gleichrichter System Koch.

Doppelwandige Glasgefäße, Pentanthermometer
bis — 200° C. zur flüssigen Luft,
Quecksilberluftpumpen, Röntgenröhren, ff. Glasschliffe, Marconiröhren usw.

St. Louis 1904 empfehlen Goldene Medaille.

R. Burger & Co., Berlin N. 4, Chausseestr. 2 E.

Präcisions-Uhr- und Laufwerke,

sowie **Räder, Triebe, Zeigerwellen, schräge Triebe und Zahnstangen**

fertigt als Specialität

OTTO LINDIG, Glashütte, Sa.

Günther & Tegetmeyer, Braunschweig.

Werkstatt für wissenschaftliche und technische Präzisions-Instrumente.

Weltausstellung St. Louis 1904 Goldene Medaille.

Transportable Apparate zur Beobachtung der atmosphärischen Elektrizität nach **Elster**, Elektroskope mit innerer Isolation aus Bernstein, Natrontrocknung und Einrichtung zum parallaxenfreien Ablesen (D.R.G.M.). Apparate zur Messung der Elektrizitätszerstreuung in der Luft. Zamboni'sche Säulen. Hochspannungs-Trockensäulen (D.R.G.M.). Instrumentarien zur Bestimmung der Radioaktivität von Luft- und Bodenproben. Quadrantenelektrometer. Aktinometer (Neukonstruktion). Wassertropfduplikatoren nach **Elster** und **Geitel**. Hochspannungselektroskope (**Braun**'sches Prinzip) mit innerer Isolation und Natriumtrocknung nach **Elster** und **Geitel**. Transportable Elektronen-Aspirationsapparate nach **Ebert** nebst Tonzylinder-Aktinometer zur Bestimmung der Ionengeschwindigkeiten und des elektrischen Leitvermögens der Luft nach der Methode **Mache**. Kondensatoren nach **Harms** zur Bestimmung der Kapazitäten von Elektrometern.

Julius Peters, Berlin NW. 21, Thurmstr. 4.

Polarisations-Apparate

in allen Konstruktionen für wissenschaftl. u. technischen Bedarf

Neu! *Neu!*

Calorimeter

nach Berthelot-Mahler,
verbessert nach Dr. Krocker
(gesetzlich geschützt).

Alt. Eberhardt & Jäger, Ilmenau i. Th.

Eigene Hohlglashütte, Lampenbläsereien, Glasschleifereien, Holzwarenfabrik, Thermometerfabriken, Präzis.-mechanische Werkstatt, Klempnerei, Schriftflaschenmalerei und Emaillieranstalt.

Glasapparate, Instrumente und Utensilien für wissenschaftlichen Gebrauch und in jeder Ausführung. Hohlglas aller Art.

Einrichtung für Laboratorien an Lehranstalten, Universitäten usw.

Elektrolytische Apparate für Demonstrations- und praktischen Gebrauch.

Elektrische Röhren jeder Art, auch nach besonderen Angaben. Dewargefäße. Apparate für Pflanzenphysiologie.

Standgefäße aller Art für Präparate usw.

Chemische Thermometer, tief- u. hochgradig (bis 550° C.), Ia. fein geeicht, a. widerstandsfähigem, weißbelegtem Glase, gut ablesbar.

Thermometer aller Art und für jeden Zweck.

Glasgefäße aus Spiegelglas für mikroskopischen, spektralanalytischen und speziellen Gebrauch, widerstandsfähig gegen Wasser, Alkohol und Säuren.

Geschmackvolle Ausführung. Nachprüfung bei eigenen Laboratorien.

400 Arbeiter.

Glasapparate, Glaskörper, Glasplatten usw. nach besonderen Angaben.

GEORG WESTPHAL,
Celle (Hannover).
Mechanisches Institut
(gegründet 1860).

Wagen und Gewichte für wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke

in vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen.

---

egelin & Hübner, A.-G., Halle (Saale)

Maschinenfabrik und Eisengießerei

in vorzüglichster Ausführung:

stelle für den Halbring-Elektromagnet

nach Dubois, konstruiert von **Professor Dr. Dorn** in **Halle**,

auf fahrbarem Eichenholztisch.

Ermöglichen feine Einstellung horizontal u. vertikal, sowie Drehung des Magneten um eine Vertikalachse.

Besonders zweckmäßig für magneto-optische Beobachtungen.

Weiter: **Filterpressen, Extraktions-Apparate, hydraulische Pressen** und **Eismaschinen** für **Laboratorien.**

Offerten auf gefl. Anfrage.

...verlange gratis und franko das

***Spezialpreisverzeichnis** über*

...len-Zellen und Apparate, System **Ruhmer**

von

...mer's Physikalischem Laboratorium. Berlin S.W. 48.

D.R.P. 136094, 142871, 146252, 147113, 149853.
D.R.G.M. 161084, 169259, 185160, 201140.

...die Leistung der Selen-Zellen, System Ruhmer, ist wohl die Tatsache am be...ten, daß es mit Hilfe derselben gelang, eine photochemische Übertragung über ...erung von *15 km* herbeizuführen, ein bisher mittelst Zellen anderen Systems ...t nur annähernd erreichtes Resultat.

...euer Erfolg! Herr Prof. Dr. A. Korn-München benutzte für seine ...neuesten erfolgreichen elektrischen fernphotographischen ...suche über *800 km*, unter Mitbenutzung der Leitung München-Nürnberg-München ...mittelst System Ruhmer, ein weiterer schlagender Beweis für deren unübertroffene Güte.

MEISER & MERTIG

Dresden-N. e.

Werkstätten
für Präzisionsmechanik

Physikalische Apparate
jeder Art
in praktischer, solider und elegant
Ausführung.

Funkeninduktoren.
Hochspannungsapparate.
Apparate für drahtlose Tel
graphie.
Röntgenapparate.
Chemische Geräte.

Viele Empfehlungen und Anerkennunge
Neue Preisliste kostenlos.

STRASSER & ROHDE,
Glashütte i. S.
Werkstätten f. Präzisionsuhrmacherei
und Feinmechanik. Gegründet 1875.
Weltausstellung Paris 1900 Goldene Medaille.
Deutsche Städteausstellung Dresden 1903 1. Preis.
Spezialität: **Präzisionspendeluhren.**

Ausführung von Uhrwerken u. Apparaten
für wissenschaftliche und technische Zwecke.
Mikrometertaster $^1/_{100}$—$^1/_{1000}$ mm direkt. Ablesg.

Max Stuhl, Berlin
Glastechnische Werkstätte
jetzt
130 Friedrichstrasse 130
(früher Philippstr. 22).

Präcisions-
Reisszeuge
Astronomische Uhren,
Compensationspende
Clemens Riefler
Fabrik mathemat. Instrumente
Nesselwang u. München.
Gegründet 1841.

Grand Prix: Paris 1900 St. Louis 1904
Illustrirte Preislisten gratis.

Ferdinand Ernecke

Mechanische Präzisions-Werkstätten

Hoflieferant Sr. Majestät des Deutschen Kaisers.

Königgrätzerstr. 112. **Berlin SW.,** Königgrätzerstr. 112.

Vom 1. Oktober 1905 ab im eigenen Fabrik-Neubau:
Berlin-Tempelhof, Ringbahnstraße 4.

Einrichtungen vollständiger physikalischer und chemischer Kabinette und Laboratorien.

Kostenanschläge auf Wunsch.

Physikalische Apparate.

Projektions-Apparate.

Neu!

Differential- und Doppel-Thermoskop nach Kolbe.

Universal-Schul-Projektions-Apparat Type „NOR".

Die **Elektr.-Gesellschaft Gebr. Ruhstrat, Göttingen**

fabriziert als Spezialität:

Laboratorium-Widerstände und Meßapparate.

Widerstände für Projektionslampen,
Widerstände für Theaterbeleuchtung,
Graphit- und Glimmer-Widerstände,
Schiefer- und Porzellan-Widerstände

in den verschiedensten Ausführungen für alle Zwecke.

Tausende im Gebrauch.

Man verlange Preislisten und Spezialofferten.

F. Sartorius, Göttingen.

Mechanische Werkstätten zu Göttingen und Rauschenwasser.

Waagen und Gewichte

für wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke.

Specialität:

Analysenwaagen

nur eigener bewährtester Construction.

Man verlange ausdrücklich Original-Sartorius-Waagen, da Nachahmungen in den Handel gebracht werden.

Sartorius' neuer Wärmekasten

zum Brüten von Bacillen und zum Einbetten mikroskopischer Präparate in Paraffin für beliebiges Heizmaterial, unabhängig von Gasleitung, mit vielfach prämiirter Wärmeregulirung.

Patentirt in Deutschland, England, Belgien, Oesterreich-Ungarn etc.

Auf allen beschickten Ausstellungen prämiirt, zuletzt Weltausstellung Brüssel, Diplom d'honneur und Preis 500 Frs., für beste Construction in Feinwaagen.

Kataloge in 3 Sprachen gratis und franco.

Vertreter in allen Ländern.

KRÖPLIN & STRECKER, G. m. b. H.

Hamburg-Altona, am neuen Pferdemarkt

bauen als Specialität: **Funkeninduktoren**

ferner: **Demonstrationsapparate für Universitäten und Schulen, Tesla-Apparate, Röntgen-Apparate, Apparate nach Hertz, Lodge und Lecher.**

Stationen für Funken-Telegraphie.

Meßinstrumente. Zündinduktoren. Technische Artikel für Industrie und Sport. Funkenisolierung.

Ausarbeitung und Fabrikation von Neuheiten.

A. Haak, Jena.

Glastechnische Werkstätten.

Thermometer
für
Wissenschaft und Technik,
von —200 bis +575°.

Barometer
mit constantem Nullpunkt,
eigene Construction.

Elektrische Apparate u. Röhren
nach
Geissler, Crookes, Hittorff, Röntgen, Puluj, Hertz, Lenard.

Volumetrische Messinstrumente.

Illustrirte Preislisten zu Diensten

J. Robert Voss,
Mechaniker,
Berlin N.O. 18, Pallisadenstr. 20.

Specialität:
Influenz-Elektrisir-Maschinen
aller Systeme
(auch die dazu gehörigen Nebenapparate)
und
Metall-Spiral-Hygrometer
in allen Ausführungen.

SIEMENS & HALSKE A.-G.

Wernerwerk, Berlin-Westend,

früher Berliner Werk, Berlin SW., Markgrafenstr. 94.

Präzisions-Wattmeter, -Voltmeter und -Amperemeter für Wechselstrom. Meßeinrichtungen zur Bestimmung der Induktionskonstanten und des Energieverlustes von Wechselstromapparaten. Präzisionsnormale der Selbstinduktion. Zeiger-, Spiegel- und Panzergalvanometer. Meßbrücken, Kompensationsapparate, Zweigwiderstände, Dekadenwiderstände, Kondensatoren.

Unger & Hoffmann, Aktien-Gesellschaft.

Gegründet 1878 DRESDEN-A. 16 Gegründet 1878

Projektionsapparate

für wissenschaftliche Zwecke, für Schulen, Lehranstalten, öffentl. Vorträge.

Sämtl. Gebrauchsartikel für Projektion.

Alle Lichtquellen. Laterndispositive in reichster Auswahl.

Preislisten und fachmännische Auskunft jederzeit zu Diensten.

Induktoren und Funkentransformatoren

D. R.-P. System Klingelfuss

von bisher **unerreichter Leistungsfähigkeit und Dauerhaftigkeit, von 10—150 cm Funkenlänge.** Wir bauen die Induktoren für **langsame, mittlere und schnelle Eigenschwingungen** entsprechend der Formel $\tau = 2\pi\sqrt{CL}$. Besonders **leistungsfähige Induktoren von 10 cm Funkenlänge** an, zum Laden von **Kondensatoren.**

Universal-Induktoren für physikalische Institute.

Neu! Mechanischer Unterbrecher von hervorragender Leistungsfähigkeit.

Fr. Klingelfuss & Co., Basel (Schweiz)

Licenzinhaber für Frankreich J. Carpentier, Paris.

Illustrierte Preisliste auf Wunsch zu Diensten.

HANS BOAS B BERLIN O

Elektrotechnische Fabrik — Krautstraße 52

Quecksilber-strahl-Unterbrecher

Neueste vollkommenste Bauart

Neueste vollkommenste Bauart

E. DUCRETET

PARIS — 75, rue Claude-Bernard — PARIS.

Grands-Prix | Paris 1889 — Anvers 1
Expositions Universelles | Bruxelles 1897 — Paris 1

Cabinets de physique complets.

Appareils de Mesures électriques.

Télégraphie sans fil Popoff-Ducretet garantie p
les grandes distances. Téléphone haut-parleur fl. G
lard, type 1903, R. G. et R. D. Matériels compl
Rayons X Röntgen, et courants de haute fréquen
Photothéodolites de M. le Colonel Laussedat
Pile primaire de Dr. A. Vincent.

ARTHUR PFEIFFER,

Wetzlar O.

Werkstätten für Präzisionsmechanik und -Optik.

—— Gegründet 1890. ——

Alleinvertrieb und Alleinberechtigung zur Fabrikation der

Patent-Geryk-Öl-Luftpumpen

in Deutschland.

Komplette Pumpeinrichtung für Hand- und Motorbetrieb (1/8 P.S.).

Durch Patente und Gebrauchsmuster geschützt.

Jederzeit, ohne Vorbereitung, zum Gebrauch fertig.

Die Geryk-Pumpe ist die denkbar **einfachste** und **betriebssicherste** Konstruktion aller Flüssigkeitspumpen und gibt **nach Jahren** noch die **unverminderte** Leistung, wie sie von keiner ähnlichen Konstruktion erreicht wird.

Interferenzspektroskop n. Lummer-Gehrcke geliefert an die Physikal.-tech. Reichsanstalt.

Neue optische Spezialinstrumente

empfehlen

Franz Schmidt & Haensch, Berlin S. 42,

Prinzessinnenstraße 16.

Preislisten kostenlos.

Universal-Induktorium

nach Wydts

Beschreibung und Kostenanschlag
wird auf Wunsch zugesandt.

ED. LIESEGANG

Düsseldorf-Unterbilk.

Spezialfabrik für Projektionsapparate
und Funkeninduktoren.

Keiser & Schmidt

Berlin N., Johannisstr. 20.

eues hochempfindliches Spiegelgalvanometer,
räzisionswiderstände, Meſsbrücken, Kompensationsapparate,

Präzisions-Ampère- und Voltmeter,
D.R.P., für Laboratorien u. Schalttafeln,
Galvanometer mit Fadenaufhängung.
Funkeninduktoren, Kondensatoren,
Spiegelgalvanometer,
Thermosäulen nach Prof. Dr. Rubens,
Pyrometer für Temperaturen bis 600, 1600 bezw. 4000° C.,
Galvanische Elemente.

PAUL BUNGE

HAMBURG, Ottostrasse 13.

erste Preise auf sämmtlichen beschickten Ausstellungen.

ües 1897 — Diplome d'honneur und Extra-Ehrenpreis von Fr. 500.—, Weltausstellung Paris 1900 — Grand Prix. Weltausstellung St. Louis — Grand Prix.

Mechanisches Institut,

gegründet 1866.

Specialität:

Physikalische und analytische Waagen

in garantirt vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen.

Schnellschwingende

Waagen für Chemiker.

Preislisten in Deutsch, Französisch und Englisch kostenfrei.

MAX KOHL, Chemnitz i.

Werkstätte für Präzisionsmechanik,

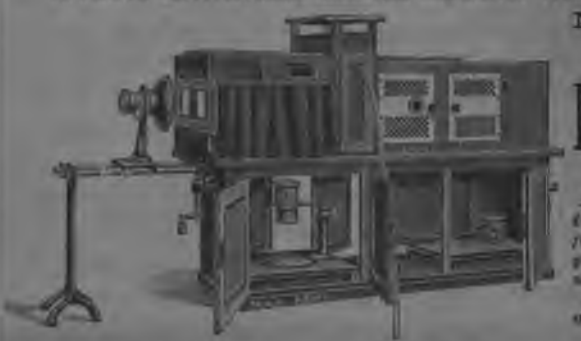
liefert als langjährige Spezialität:

Physikalische und chemische Einrichtungsgegenstände für Schulen, wie z. B. **mentiertische** n. Prof. Dr. Weinhold n. Prof. Arendt, **Fensterverdunkelun lichtverdunkelungen** für **Elektromotor- u. Gasbetrieb, Abzugnischen** mit G leitungsnischen **Wandtafelgestelle, Projektionswandschirm** mit oder ohne Elektro

Vollständige Einrichtungen von physikalischen und chemischen Au in zodiegener, zweckmäßiger Ausführung.

Derartige komplette Einrichtungen wurden jetzt u. a. für das I. Chemische Institut de Berlin, Hofmann-Haus Berlin, Laborat. f. angew. Chemie der Universität Leipzig, Phys Universität Leipzig, Ecole d. Mines du Hainaut, Mons (Belgien), Gewerbeschule Bie Technolog. Institut Tomsk (Sibirien), höhere Masch.-Baueschule Stettin u. v. a. m.

Im Auftrage des Reichs-Kommissars habe ich den Hörsaal der Deutschen Unterrichts St. Louis für das Preuß. Kultus-Ministerium ausgestattet. Prämiert mit dem Gr



Neu!

Koh

Megadi

(gesetzlich g

Apparat zur
(zu auffallende
fallenden Licht
projektion, zur
silberung. Prä
Polarisation,
analyse, Unter
Beugung de

Vollkommenster Apparat der Gegenwart. ✲ Man verlange Spezial-P

AX KOHL, Chemnitz i. S.

Arbeits-(Praktikanten-)Tische

in allen möglichen Ausführungen,

ganz den jeweiligen örtlichen Verhältnissen angepaßt.

lumentier-Schalttafeln

n und Laboratorien; als Wandmodelle und in Form fahrbarer Tische ausgeführt, gestatten die Verwendung des Stromes städtischer Centralen bis 120, 160, 220 Volt und 20 oder 30 Amp. für alle im Experimentalunterricht vorkommende Arbeiten.

Die Schalttafeln sind für kleine und große Stromstärken bei beliebigen Spannungen von 0,3 bis 110 resp. 220 Volt zu verwenden. Höhere Spannungen als wie eingestellt, treten auch bei Stromunterbrechung nicht auf. — Es ist damit also einem wirklichen, lang gefühlten Bedürfnis abgeholfen.

Ia. Referenzen. ***Man verlange Special-Prospekt!***

D. D. Thermoskope nach Kolbe

in neuester, verbesserter Ausführung.

Neu! Öl-Luftpumpen Neu!

mit Teleskopkolben, System Kohl, D.R.P.

Die Pumpe verdünnt bis auf 0,0000 mm und ***verspritzt während des Pumpens kein Öl! Sie eignet sich vorzüglich zum Auspumpen von Röntgen-Röhren.***

Man verlange Special-Prospekt!

Neu! Spinthariskope Neu!

mit Phosphoreszenzschirm und einer kleinen Menge Radiumbromid auf beweglichem Zeiger, um d. außerordentlichen radioaktiven Eigenschaften des Radiums zu zeigen.

Preis M. 12.— u. 28.—.

Radiumbromid

von überraschender Wirkung; chemisch rein.

Preis auf Anfrage.

Weltausstellung St. Louis 1904: **Höchste Auszeichnung**

Grand Prix und **Goldene Medaille.**

Sonderausstellung des Kgl. Preuss. Unterrichtsministeriums in Berlin für die in Verwendung ausgestellte Einrichtung eines physikalischen Hörsaales, letzteres in der sechsten Unterrichtsausstellung. Abteilung: wissenschaftliche Instrumente.

der Ausstellung der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, Düsseldorf 1898.
ner Medaillen Leipzig 1897, Weltausstellung Paris 1900, Aussig 1901, Lübeck 1901.
ürlichen Kostenanschlägen, Beschreibungen, Referenzen usw. gratis und franko.

E. Leybold's Nachfolger, Cöln

Neuer episkopischer Ansatz zu unserem Universal-Projektionsapparat

Musterschutz angemeldet

ermöglicht auf einfachste Weise die Projektion von liegenden oder aufrechtstehenden undurchsichtigen Gegenständen, Zeichnungen, Präparaten und dergl.

Durch diesen neuen Zusatzapparat ist unser

Universal-Projektionsapparat

so weit vervollständigt, dass er sämtliche Vorlesungsversuche bei mässigem Anschaffungsbetrag ermöglicht.

Unser Universal-Projektionsapparat ermöglicht die Projektion von Glasbildern, chemischen und physikalischen Versuchen, undurchsichtigen Gegenständen, mikroskopischen Präparaten, und dient ferner zu Versuchen über Spektralanalyse, Interferenz, Beugung, Polarisation und Doppelbrechung durch einfaches Auswechseln von Ansätzen ohne Zuhilfenahme einer optischen Bank.

Diesen Universal-Projektionsapparat haben wir in den letzten 3 Jahren an über 100 Institute geliefert. Zahlreiche Anerkennungen.

Universal-Stativ für Projektionsapparate mit Verlängerungsplatten. Dieselben können nach Wahl an der oberen oder unteren Mittelplatte des Stativs befestigt werden (siehe Figur).

Illustrierte Sonderliste über Projektionsapparate wird auf Wunsch zugesandt.

Alleinige Inseratenannahme durch: **Max Gelsdorf, Leipzig-Gohlis, Bahnstr. 9.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

5. № 7.

ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. und E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 17. HEFT 2.

DER GANZEN REIHE 321. BANDES 2. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND HERAUSGEGEBEN VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT ZWEI TAFELN.

LEIPZIG, 1905.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
ROSSPLATZ 17.

Bestellungen auf die „Annalen" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 45 M.

(Ausgegeben am 4. Juli 1905.)

Inhalt.

Seite

1. P. Lenard. Über die Lichtemissionen der Alkalimetalldämpfe und Salze, und über die Zentren dieser Emissionen . 197
2. Arthur Szarvassi. Über elektromotorische Kräfte und die reversibelen Wärmetönungen des elektrischen Stromkreises . 248
3. C. Fredenhagen. Entwurf einer allgemeinen Theorie elektrolytischer Lösungskonstanten und Spannungsreihen, sowie der Löslichkeit und Dissoziation von Säuren und Basen 285
4. C. Fredenhagen. Über eine Theorie des elektrischen und dielektrischen Verhaltens der Leiter zweiter Klasse 332
5. A. Heydweiller. Über die dielektrische Festigkeit leitender Flüssigkeiten (nach Versuchen von P. Leppelmann mitgeteilt) 346
6. W. Holtz. Der negative Büschel mit Stiel und Zweigen in freier Luft 353
7. Ferdinand Braun. Der Mechanismus der elektrischen Zerstäubung: Schmelzen von Kohlenstoff; Zerlegung von Metallegierungen. (Hierzu Taf. II, Figg. 1—2. 359
8. Ferdinand Braun. Optische Doppelbrechung in isotropen, geschichteten Medien 364
9. B. Walter. Über eine von den Strahlen des Radiotellurs in der atmosphärischen Luft erzeugte neue Strahlung. (Hierzu Taf. II, Fig. 4. 367
10. Robert Pohl. Über das Leuchten bei Isonisation von Gasen. Zur Deutung der Versuche des Hrn. B. Walter. (Hierzu Taf. III, Figg. 1—2. 375
11. Adolf Schmidt. Werte der erdmagnetischen Elemente zu Potsdam für das Jahr 1901 378

Manuskripte sind an den Herausgeber, **Professor Dr. P. Drude,** zu senden. Seine Adresse ist **Berlin N.W. 7.** Neue Wilhelmstr. 16.

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

1905. № 7.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 17.

1. *Über die Lichtemissionen der Alkalimetalldämpfe und Salze, und über die Zentren dieser Emissionen;* von *P. Lenard.*

I. *Beobachtungen:* a) Farbiges Glühen geschmolzener Alkalisalze. — b) Elektrisches Leitvermögen geschmolzenen Kaliumborates. — c) Über den kontinuierlichen Grund der Alkaliflammenspektren. — d) Über die räumliche Verteilung der Metallemission in der Bunsenflamme. — e) Kontinuierlicher Grund und Nebenserien. — f) Zusammenhang der elektrischen Wanderung in Flamme und Bogen mit der Lichtemission. — II. *Theoretisches:* A) Über die Emissionszentren der verschiedenen Teile der Alkalimetallspektren; Verbreiterung bei Spektrallinien; feste Metalle. — B) Über die Entstehung der Emissionszentren in Flammen und Bogen; Emissivität; Nähewirkung.

Die Beobachtung, daß die leuchtenden Metalldämpfe in einer Flamme — beispielsweise einer Bunsenflamme mit Natriumperle — im elektrischen Felde nach der negativen Seite hin wandern, hatte gezeigt, daß diese Dämpfe positive Ladung haben.[1]) Aus der Geschwindigkeit der Wanderung war weiter

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 9. p. 642. 1902 (im weiteren als „l. c. 1902" zitiert). — Die elektrisch wandernden Dämpfe leuchten zugleich, und zwar emittieren sie das Linienspektrum des betreffenden Metalles, z. B. die Na-Dämpfe *D*-Licht. Danach konnte es naheliegend erscheinen, positiv geladene Metallatome — Ionen — als die Emissionszentren der Metallinienspektren anzusehen, eine Hypothese, welche in der letzten Zeit auch mehrfach diskutiert worden ist (vgl. J. Stark, Ann. d. Phys. 14. p. 506. 1904; auch E. Riecke u. J. Stark, Physik. Zeitschr. 5. p. 537. 1904, woselbst den elektrischen Wanderungserscheinungen in der Flamme sehr ähnliche Erscheinungen in der Glimm- oder Bogenentladung beschrieben und als Stütze jener Hypothese angeführt werden). Es sei hierzu vorweg bemerkt, daß wir Anlaß finden werden, das gelbe Leuchten und das Wandern der Na-Atome nicht als gleichzeitige Geschehnisse aufzufassen, weder in der Bunsenflamme — wie bereits l. c. p. 643 in Fußnote 2 angedeutet — (vgl. 32 des Vorliegenden), noch auch im elektrischen Bogen (vgl. 34—39), und daß wir auf Grund der mitzuteilenden Beobachtungen zur Auffassung gelangen, die Emissionszentren der Hauptteile der Alkalilinienspektren seien elektrisch neutrale Metallatome, nicht Ionen.

zu schließen, daß die Atome[1]) der Dämpfe nicht dauernd die positive Ladung besitzen können, sondern nur intermittierend, in Abwechselung mit dem elektrisch neutralen Zustande (l. c. 1902. p. 649, 650).

Andererseits habe ich die Flammenschichten des elektrischen Bogens als ein erstes Beispiel von Lichtquellen gezeigt, welche je eine einzige Spektralserie des eingeführten Metalles für sich allein emittieren, und aus der Tatsache, daß es solche Lichtquellen gebe, geschlossen, daß jedes Metallatom mindestens ebensovieler, voneinander verschiedener Zustände fähig sein müsse, als sein Spektrum Serien hat, wobei jedem der Zustände die Schwingungsdauern der betreffenden Serie als Eigenschwingungsdauern zuzurechnen sind.[2])

Da nun in den ersterwähnten Beobachtungen bereits zwei verschiedene Zustände, nämlich der positiv geladene und der elektrisch neutrale, bei den leuchtenden Metallatomen in der Bunsenflamme als vorhanden sich gezeigt hatten, entstand die Frage, welche Lichtemissionen diesen beiden Zuständen zukommen, im besonderen: welchem derselben etwa die Emission der Hauptserie, d. i. die hauptsächliche, in den meisten Fällen überwiegende Emission zugehöre, — ob also beispielsweise das gelbe *D*-Licht des Natriumdampfes, das rote des Lithiumdampfes von elektrisch neutralen Atomen oder etwa von positiven Ionen[3]) dieser Metalle emittiert werde?

Beobachtungen mehrfacher Art, welche ich zu dieser Frage

1) Nach dem bisherigen Ausfall von Diffusionsmessungen an leuchtenden Metalldämpfen in Flammen, welche Hr. O. Jessel auf meinen Wunsch im hiesigen Institut unternommen hat, lasse ich die bereits frühe (l. c. 1902. p. 648) für unwahrscheinlich erklärte Annahme, daß diese Dämpfe aus Aggregaten vieler Atome bestünden, jetzt ebenfalls außer acht und ziehe vielmehr nur Einatomigkeit derselben in Betracht.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 11. p. 649. 1903 (im weiteren als „l. c. 1903" zu zitieren). Die dort (Fußnote p. 637) angenommen Spektrallinienbezeichnung (*H* Hauptserie, I, II, ... Nebenserien, *n* Ordnungszahl) wird auch hier benutzt werden.

3) Der Name Ion wird im folgenden ausschließlich auf Atome bez Atomkomplexe angewandt, welche eine ihrer chemischen Valenz entsprechende elektrische Ladung tragen, wie bei der Elektrolyse nach Faradays Gesetz. Sonst wird der Name Träger benutzt, oder, wenn es sich um immaterielle (negative) Elektrizität selber handelt, der Name Quant (vgl. Ann. d. Phys. 12. p. 450. 1903).

inzwischen angestellt habe, und wobei die meines Wissens bisher unbeachtet gebliebene Erscheinung des farbigen Glühens geschmolzener Alkalisalze sich gefunden hat, werden im ersten Teil des Folgenden mitgeteilt. Im zweiten Teil findet man weitergehende Schlüsse an diese Beobachtungen geknüpft unter Hinzuziehung sonstiger vorhandener Erfahrung. Die dabei entwickelten Vorstellungen gestatten zusammenfassende Betrachtung einer nicht geringen Menge verschiedenartiger Tatsachen.

Der erste Teil behält, wie ich denke, seinen Wert, auch wenn spätere Erfahrung zeigen sollte, daß am zweiten Teil zu ändern sei. Bewähren sich die angegebenen Vorstellungen, wie es die hier beigebrachte Erfahrung annehmen läßt, so würden sie ein Mittel abgeben, von der spektroskopischen Seite her in den Bau der Atome einzudringen.

I. Beobachtungen.

a) Über farbiges Glühen geschmolzener Alkalisalze.

1. Als hauptsächlichste Beispiele selektiver, von der des schwarzen Körpers verschiedener Lichtemission glühender fester oder flüssiger Körper waren bisher die seltenen Erden bekannt.[1]) Man überzeugt sich jedoch leicht, daß so gut wie alle feuerbeständigen Alkalimetallsalze in glühend geschmolzenem Zustande farbiges Licht emittieren, ungleich dem Lichte der Gelbglut einer gleich hoch erhitzten Platinfläche. Es genügt, das Salz als Perle an einem Platindrahte in die Bunsenflamme zu bringen, um die Erscheinung zu beobachten. Cäsium und Rubidiumsalze leuchten dabei in gelblichem Grün, Kaliumsalze in stärkerem Grün, Natriumsalze himmelblau, Lithiumsalze ebenfalls blau, jedoch sehr viel matter als die Natriumsalze. Das aus dem ganzen Inneren des flüssigen Tropfens kommende, farbige Leuchten beginnt erst bei etwa der Temperatur der Gelbglut des Platindrahtes deutlich zu werden; bei tieferen Temperaturen ist keine Lichtemission merklich. Bedingung ist, daß die Salzperle völlig klar sei; Trübung hat jedesmal den Eintritt gewöhnlicher Glut, gleich der des Platindrahtes, zur Folge.

Es ist von Vorteil, das Salz als nur etwa millimeterdicken

1) J. Bahr u. R. Bunsen, Ann. d. Chem. u. Pharm. 137. p. 1. 1866.

Tropfen am Ende eines geraden, nur 0,2 mm dicken Plati drahtes in die Flamme zu führen und mit schwach vergrößer dem, horizontal liegendem Mikroskop zu beobachten; man e reicht bei kleinen Salzmengen höhere Temperaturen, und d Mikroskop vermindert die Störung der Beobachtung durch d Licht des glühenden, von der Perle aufsteigenden Dampfe In dieser Weise wurden sämtliche, weiter unten (6) zu nennen Salze in der Bunsenflamme untersucht, und zwar sowohl deren Schmelzraum, als auch im unteren Oxydations- u Reduktionsraum.[1])

Soweit die Salze höhere Temperaturen ohne Zersetzu vertrugen, wurden sie auch in einer Knallgasflamme an Iridiu draht beobachtet. Um durch das im letzteren Falle se intensive Licht des glühenden Dampfes nicht gestört zu sei muß die Sauerstoffzufuhr und damit die Strömungsgeschwi digkeit der Flammengase so weit vergrößert werden, daß d glühende Dampfmantel von der Perle weggeblasen wird; di kühlt die Flamme auch soweit, daß der in ihren oberen T zu bringende, etwa 1 mm dicke Iridiumdraht ungeschmolz bleibt. Wendet man, was hier ohne Beeinträchtigung der E scheinung angängig ist, größere Salzmengen an, wie sie dem dicken Drahte als Tropfen eben noch hängen bleiben, ist das Mikroskop zur Beobachtung überflüssig. Die grü Glut der K-, Rb- und Cs-Salze, die blaue der Na-Salze zei sich so in großer Intensität, besonders günstig bei den Sulfate Allerdings dauert die Erscheinung nicht lange; denn alsba wird das Iridium angegriffen, was zu Trübung der Perle u damit zu gewöhnlicher Glut führt.

In der Nähe der Platinschmelztemperatur, die mit klein Salzmengen auf dünnem Drahte auch in der Bunsenflamm erreicht werden kann, werden die Glühfarben weißlicher l ganz weiß, auch wenn nachweisbare Trübung nicht eintritt.

2. Die Erscheinung des farbigen Glühens ist nicht an d Anwesenheit der Flamme gebunden. Denn entfernt man di selbe rasch, so sieht man die Farbglut so lange nachdauer als die Temperatur des Salzes über der Glühhitze bleibt, g

1) Benennung der Räume nach Bunsen, „Flammenreaktione Heidelberg bei Köster, 1880.

urteilt nach der Lichtemission des die Perle haltenden Drahtes. Die Erscheinung ist in dieser Weise sogar besonders rein zu beobachten, da das Licht der glühenden Dämpfe fortfällt.

3. Man kann auch eine galvanisch glühende Platin- oder Iridiumschlinge zur Erhitzung benutzen, in welcher das Salz kapillar als Tropfen sich hält. So war beispielsweise besonders die blaue Glut des Natriumsulfates gut zu beobachten. Während dabei der Tropfen aus seinem ganzen Inneren blau leuchtete, bemerkte man an den Ein- und Austrittsstellen des von der Metallschlinge ins Salz abzweigenden elektrischen Stromes Erscheinungen der Elektrolyse. An der Eintrittseite steigen Gasblasen auf (wohl Schwefelsäureanhydrid und Sauerstoff); an der Austrittsstelle, wo Natrium frei werden muß, sieht man eine leichte Flüssigkeit aufwärts strömen, die oben an der Luft weißen Rauch bildet. Diese Erscheinungen kräftiger Elektrolyse bilden den für später interessierenden Nachweis dafür, daß das Salz im Zustande der farbigen Glut freie Ionen in beträchtlicher Konzentration und Beweglichkeit enthält.

Ein Übelstand dieser Erhitzungsart ist es, daß das haltende Platin bezüglich Iridium, da es die Wärmequelle bildet, hier viel höherer Temperatur und daher auch schnellerem Angriff durch das Salz ausgesetzt ist, als bei Erhitzung in der Flamme. Um beobachten zu können, ehe die dadurch eintretende Verunreinigung des Salzes stört, muß der erhitzende Strom plötzlich in solcher Stärke einsetzen, daß das Platin bez. Iridium, an welchem der Salztropfen vorher bei möglichst geringer Erhitzung befestigt wurde, schnell seinem Schmelzpunkt nahe kommt.

4. Die Vermutung, daß die Farbgluten der wohl stets spurenweise stattfindenden Aufnahme von Platin bez. Iridium durch das Salz zuzuschreiben wären, ist nicht zulässig, denn es war beispielsweise die grüne Glut von KJ und KBr auch dann gut zu beobachten, wenn die reinen Salze am Ende eines Quarzstäbchens in die Flamme gebracht wurden. Im allgemeinen ist jedoch Quarz noch viel schnellerem Angriff durch die Alkalien ausgesetzt als Platin und Iridium.

5. Man kann danach schließen, daß die beobachten Farbgluten (1) den reinen Salzen selber zugehören, als deren besondere Emission in genügend hoher Temperatur.

6. Folgende Alkaliverbindungen wurden an feinem Platı draht in der Bunsenflamme eingehend beobachtet: Die Oxy bez. Hydroxyde des (Li), (Na), (K), Rb, (Cs); die Karbona des Li, Na*, Rb, Cs; die Sulfate des Li, Na*, K*, Rb, C die Nitrate des (Na), K*; die Fluoride des (Li), Na, K, R die Chloride des Li, Na*, K*, (Rb), (Cs); die Bromide des I Na, K, (Rb), Cs; die Jodide des Li, Na, K, Rb, (Cs); d Phosphate des Li, Na*, K; die Borate des Li, Na*, K*; en lich das Silikat des Na.

Die mit * bezeichneten Präparate waren sorgfältig g reinigt; sie erwiesen sich nach spektralanalytischer Probe fi von fremden Alkalien, bis auf höchstenfalls solche Spuren v Natrium, welche die *D*-Linie im Spektrum eben deutlich e scheinen lassen, nach Analyse durch Phosphoreszenzbeobac tung[1]) frei von Schwermetallen und nach chemischer Analy frei von fremden Säuren. Die nicht besonders bezeichnet Präparate waren spektralanalytisch frei gefunden worden v fremden Alkalien bis auf Spuren von Natrium. Einklamm rung bedeutet weniger reine Präparate mit Spuren von Schwe metallen, fremden Säuren und größerem Natriumgehalt.

7. Zu diesen Beobachtungen ist im einzelnen folgend zu bemerken:

Die *Oxyde*, *Hydroxyde*, *Karbonate*, *Sulfate* der Alkali griffen im Oxydationsraum das Platin an, wie bekannt; d Draht wurde rauh und das Salz trüb. Doch erfolgte d Trübung nur bei Li_2O, RbHO, CsHO, Li_2CO_3, Rb_2SO_4 schnell, daß die Beobachtung vereitelt wurde; sonst war d Glut in den angegebenen Farben noch vor Eintritt der Trübu gut zu beobachten. Für längere Zeit erschien sie bei NaH KHO, Na_2CO_3, Na_2SO_4, Cs_2SO_4. K_2SO_4 blieb im Oxydatior raum dunkel. — Im Reduktionsraum trüben sich die genannt Verbindungen ebenfalls im allgemeinen schnell, wohl dur Reduktion. Die Oxyde und Karbonate verwandelten sich gefärbte Körper von wahrscheinlich größerem Metallgehalt die Sulfate in hepatisch schmeckende, farbige Sulfide, welc

1) Vgl. P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. p. 664. 19

2) Bemerkenswert ist es, daß auch das schwer reduzierbare Cs_2C dieser Wirkung unterlag.

dann meist nur die gewöhnliche Glut schwarzer Körper zeigten. Vor Eintritt der Trübung war die Farbglut zu beobachten bei Li_2O, RbHO, CsHO, Li_2CO_3, Na_2CO_3, Cs_2CO_3, Li_2SO_4, K_2SO_4, Na_2SO_4, Rb_2SO_4, Cs_2SO_4. — Im Schmelzraum zeigten sich Übergänge der im Oxydations- und Reduktionsraum beobachteten Erscheinungen.

Die *Nitrate* wurden, wie zu erwarten, unter Aufschäumen zersetzt. $NaNO_3$ erlitt dabei sehr schnelle Trübung (wohl durch Platinangriff); bei KNO_3 war vor und selbst auch nach Eintritt der Trübung die grüngelbe Glut zu beobachten.

Die *Chloride, Bromide, Jodide* griffen das Platin kaum an, wurden auch im Reduktionsraum nicht getrübt[1]), und waren daher der Beobachtung im allgemeinen günstiger als alle vorher genannten Salze. Sie zeigten die Farbglut — stets in den angegebenen Farben (1) — meist in besonders auffallender Reinheit und Intensität, besonders im Schmelzraum, sofern nicht die oft sehr große Flüchtigkeit sowohl allzu schnell die Perle schwinden ließ, als auch, nach dem oft nur rotem Glühen des Platindrahtes geurteilt, sie zu sehr kühlte. Letzteres dürfte der Grund sein, warum RbBr nur dunkel blieb. Daß das gleiche auch bei LiCl, LiBr und LiJ der Fall war, stimmt damit überein, daß die Blauglut des Li stets nur von sehr geringer Intensität war, auch bei Li_2O, Li_2CO_3, Li_2SO_4.

Die *Fluoride* sind im allgemeinen weniger flüchtig als die übrigen Haloidsalze und sie griffen auch das Platin wenig an. Dementsprechend zeigten sie vortrefflich die Farbgluten, besonders im Oxydationsraum. Im Schmelzraum wurden sie meist trübe.

Die *Phosphate und Borate* nehmen eine besondere Stellung ein. Während nämlich bei allen vorgenannten Salzen das Metall allein bestimmend war für die Glühfarbe, ist hier die Säure nicht nur mitbestimmend für dieselbe, sondern sogar von ganz überwiegendem Einfluß. So glühte Kaliumphosphat im Reduktionsraum blau, im Oxydationsraum grün, im Schmelzraum infolge von Trübung weiß; genau dieselben Erscheinungen zeigte aber auch bloße Phosphorsäure (Metaphosphorsäure,

1) Ausgenommen RbCl und CsCl; auch LiJ, welches letztere im Oxydationsraum das Platin angriff.

etwas natriumhaltig, wurde benutzt). Kaliumborat blieb erst lange Zeit klar und dunkel in der Flamme; später glühte es blau. Es zeigte sich jedoch, daß alsdann so gut wie alles Kalium aus der Perle verdampft war und daß der Rest in bezug auf die grüne Flammenfärbung sowohl, als auch auf das Blau des Glühens genau gleich reiner Borsäure sich verhielt. Auch Lithium- und Natriumborat glühten blau.

Natrium*silikat* glühte blau, gleich den anderen Natriumsalzen.

8. Zusammenfassend kann behauptet werden, daß sämtliche untersuchte Alkalimetallverbindungen — mit Ausnahme nur der Phosphate und Borate — in glühend flüssigem Zustand Licht emittieren, dessen Zusammensetzung allein durch das Metall bestimmt ist, wie unter 1 angegeben.

9. Um die spektrale Zusammensetzung der Emission zu beobachten, wurde das Okular des Mikroskopes durch ein Taschenspektroskop ersetzt, so daß das Objektiv ein Bild der Perle auf den Spektroskopspalt entwarf.[1]) Da der die Perle haltende geradlinige Platindraht horizontal, der Spalt vertikal gerichtet ist, erscheint das von Rot bis ins Violett reichende, kontinuierliche Spektrum der Gelbglut dieses Drahtes als schmaler Streifen; ober- und unterhalb desselben, also gut vergleichbar damit, findet sich das Spektrum des Lichtes der Perle. Bringt man die Perle nur in den äußersten Saum der Flamme, und beobachtet man streifend zur Flamme, so stört das Licht des glühenden Dampfes kaum, da es daselbst nur aus wenigen hellen Linien auf dunklem Grunde besteht (vgl. 26). Es wurden daher hauptsächlich solche Salze zu diesen Beobachtungen gewählt, welche im Oxydationsraum intensiv ihre Farbglut zeigten.

Die so beobachteten Spektren waren alle kontinuierlich. Die blaue Glut von Natriumfluorid und auch Silikat zeigte im Blau und Violett des Spektrums nahe gleiche Intensität wie der Draht, alle anderen Farben aber waren viel dunkler, Orange und Rot sehr wenig vertreten. Das Spektrum der Grünglut des Kaliums, beobachtet an KJ, KFl und KHO, bot ein flaches Maximum im Grün; Blau und Violett waren eben-

1) Vgl. über diese spektralmikroskopische Vorrichtung auch 24.

falls viel vorhanden, Rot fehlte fast; das Spektrum endete daselbst bei etwa $\lambda = 660$ sehr verwaschen. Die Grünglut von RbJ, RbFl, Rb_2SO_4 war ebenfalls durch ein breites, mit seinen Rändern bis nach Rot und Blau hin reichendes Maximum der Helligkeit im Grün charakterisiert.

10. Im durchfallenden Licht, beobachtet mit dem Mikroskop und einer Gasglühlampe als Hintergrund, waren die Farben der glühenden Perlen komplementär zu ihren Emissionsfarben, wie es dem Kirchhoffschen Gesetz entspricht. KJ, KBr erschien gelbrot; NaFl, NaBr hell grünlichgelb. Diese Absorptionsfarben traten erst bei denjenigen Temperaturen auf, bei welchen auch die Emission begann; in kälterem Zustande, vor sowie nach dem Glühen, waren die geschmolzenen Perlen farblos durchsichtig.

11. In einfachster Auffassung des in diesem Abschnitt Ia beobachteten wird man die gemeinsamen Glühfarben aller geschmolzenen Salze desselben Alkalimetalles dem gemeinsamen molekularen Bestandteil derselben zuschreiben, d. i. dem elektrolytischen Kation.[1]) Um über die Eigenschwingungsdauern dieser Metallionen belehrt zu werden, wurden die Versuche auch angestellt. Es ist jedoch noch ein Widerspruch zu beseitigen. Dieselben Kationen, wie in den geschmolzenen Salzen, werden nämlich durch die Elektrolyse auch in den wässerigen Lösungen derselben Salze als vorhanden angezeigt, ohne aber daselbst dieselben Eigenschwingungsdauern zu zeigen: diese Lösungen besitzen keine zu den beobachteten Glühfarben komplementäre Färbungen, trotz nicht geringer Konzentration der Ionen in ihnen. Die Lösung des Widerspruches suche ich in der kürzlich besonders durch Hrn. Kohlrauschs umfassende Untersuchungen höchst wahrscheinlich gemachten Beschwerung der Ionen wässeriger Lösungen durch angelagertes Wasser.[2])

1) Daß die untersuchten Salze in glühend geschmolzenem Zustande beträchtlich elektrolytisch dissoziiert sind, ist für die Mehrzahl derselben schon aus der Möglichkeit bekannt, das Metall elektrolytisch aus ihnen zu gewinnen. Dies gilt auch für die Li-Salze; die geringe Intensität von deren Farbglut ist danach nicht etwa Folge geringer Konzentration der Ionen in ihnen, sondern spezielle Eigenschaft des Li-Ions. Über Na_2SO_4 vgl. 3; über K-Borat 12.

2) Vgl. F. Kohlrausch, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 26. p. 578. 1902.

Der Mangel an Eigenschwingungsdauern im sichtbaren Gebiet würde danach den beschwerten Kationen der wässerigen Lösungen zugehören, die den beobachteten Glühfarben entsprechenden Eigenschwingungsdauern aber den unbeschwerten Kationen. Letzteres geht auch daraus hervor, daß in allen Salzen desselben Alkalis dieselben Eigenschwingungsdauern sich zeigten, trotz Verschiedenheit der Moleküle des Lösungsmittels[1]), welches hier das geschmolzene Salz selber ist.

Was die Anionen anlangt, so scheinen dieselben sowohl in wässerigen Lösungen als auch in geschmolzenen Salzen beschwert zu sein, insofern als es unwahrscheinlich ist, daß beispielsweise unbeschwerte Cl-, Br-, J-Ionen keine Eigenschwingungsdauern im sichtbaren Gebiet haben sollten. Nur in den geschmolzenen Phosphaten und Boraten der Alkalien zeigte sich das Anion meist als unbeschwert, dagegen das Kation als beschwert, denn es war für die Glühfarbe meist nur ersteres bestimmend (7). Über Kaliumborat, welches gar keine Glühfarbe zeigte, vgl. 12.[2])

b) Über das spezifische Leitvermögen geschmolzenen Kaliumborates.

12. Da geschmolzenes Kaliumborat keinerlei Glühfarbe gezeigt hatte, solange es noch unzersetzt war (7), konnte gefragt werden, ob das Salz überhaupt merklich dissoziiert war. Ich habe daher seine Leitfähigkeit untersucht, für welche in

1) Nach dieser Schlußweise kann für die Didymionen behauptet werden, daß sie stets unbeschwert auftreten, denn man findet die gleichen charakteristischen Eigenschwingungsdauern bei allen Lösungen von Didymsalzen, beim Didymglase und auch bei den festen Didymverbindungen.

2) Wenn nach obigem in allen Elektrolyten mindestens eine Ionengattung als beschwert erscheint, so liegt es nahe, die sogenannte dissoziierende Kraft eines Lösungsmittels zu identifizieren mit der Fähigkeit seiner elektrisch neutralen Moleküle Komplexe mit Ionen zu bilden. Daß diese Fähigkeit dem Wassermolekül in so hervorragendem Grade zukommt, erscheint in Übereinstimmung mit dem durch Beobachtungen an Kathodenstrahlen angezeigten Bestehen besonders ausgedehnter, starker elektrischer Kraftfelder in der Umgebung des H_2-Moleküles (S. P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 741 ff. 1903). Solche Kraftfelder müssen um so mehr dem freien H-Atom eigen sein, und sie werden auch im H_2O-Molekül nur zum geringen Teil durch entgegengesetzte Kräfte des O-Atoms aufgehoben sein.

der Literatur keine Angaben zu finden waren. Sie ergab sich als durchaus nicht gering.[1])

Die Messung geschah in blankem Platintiegel; als andere Elektrode tauchte eine ebenfalls blanke Platinplatte an dünnem Draht von oben in das geschmolzene Salz. Das Tonminimum im Telephon war bei der relativen Kleinheit der zu messenden Widerstände nicht besonders scharf; da jedoch Gipslösung und Chlorkaliumlösung bei der Messung der Widerstandskapazität der Vorrichtung genügend übereinstimmende Resultate ergaben, obgleich die letztere Lösung noch viel besser leitete als das geschmolzene Salz, besteht kein Anlaß, Fälschung der Messung durch Polarisation anzunehmen. Die Zuleitungswiderstände wurden bei den betreffenden Temperaturen besonders gemessen und subtrahiert. Die Temperaturmessung geschah durch ein Platin–Platinrhodiumthermoelement, dessen Lötstelle unmittelbar ins geschmolzene Salz getaucht wurde und daselbst gleiche Glühintensität mit der ganzen inneren Tiegelwand und der oberen Elektrode zeigte. Die Tiefe des Eintauchens war ohne merklichen Einfluß auf die Temperaturanzeige.

Folgendes sind die Resultate:

Temperatur	Spez. Leitfähigkeit
° C.	$Ohm^{-1}\ cm^{-1}$
850	0,065
890	0,091
930	0,12
1060	0,24

Das Salz war bei 850° noch sehr zähflüssig und fadenziehend, bei den höheren Temperaturen von zunehmender Fluidität. Erkaltet bildete es eine klare, glasige Masse, welche in 5 mm dicker Schicht deutlich blaue Farbe zeigte, was auf Schwermetallspuren schließen läßt. Da das Salz bei wiederholtem Schmelzen keine merklichen Änderungen seiner Eigen-

1) Der Mangel an Glühfarbe bei diesem Salze kann danach nicht Mangel an Ionen zugeschrieben werden, wohl aber im Sinne des Vorhergehenden (11.) Beschwerung beider Ionengattungen.

schaften zeigte, dürfte ihm die in der Hitze sich einstellende chemische Zusammensetzung der Metaborate (KBO_2) eigen gewesen sein.

c) Über den kontinuierlichen Grund der Flammenspektren der Alkalimetalle.

13. Schon Kirchhoff und Bunsen haben bemerkt[1]), daß die Spektren der Alkalien außer den hellen Linien auch kontinuierliches Licht von oft nicht unbeträchtlicher Helligkeit aufweisen; doch ist dieses Licht verhältnismäßig wenig Gegenstand der Aufmerksamkeit geworden. Gouy[2]) vergleicht photometrisch die kontinuierliche Helligkeitsverteilung in den Spektren einer Kochsalzflamme und einer leuchtenden Gasflamme. Hr. Lecoq de Boisbaudran[3]) stellt sorgfältig in Zeichnung und Beschreibung die Helligkeitsverteilungen in den Bunsenflammenspektren von K-, Rb- und Cs-Chlorid dar, wie sie dem Auge erscheinen. Bis ins Ultraviolett reichende photographische Darstellungen der Bunsenflammenspektren, je eines K-, Na- und Li-Salzes finden sich in Hrn. Eders Veröffentlichungen.[4])

Nach Gouys hierher gehörigen Beobachtungen, welche durch die meinigen bestätigt werden (vgl. 26, 27), sind diese kontinuierlichen Spektren der Alkalien als die Übereinanderlagerung zweier verschiedener Teile zu betrachten, deren Intensitäten in verschiedener Weise abhängig sind von den Verhältnissen in der Lichtquelle, so daß bald der eine, bald der andere Teil mehr in den Vordergrund treten kann. Die beiden Teile, welche wir daher im folgenden stets getrennt be-

1) G. Kirchhoff u. R. Bunsen, Pogg. Ann. **110.** p. 161. 1860 und **113.** p. 337. 1861.

2) M. Gouy, Ann. de Chim. et Phys. (5) **18.** p. 1. 1879.

3) Lecoq de Boisbaudran, „Spectres Lumineux". Paris 1847.

4) J. M. Eder u. E. Valenta, Beiträge z. Photoch. u. Spektralanal. p. 87. (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, Juli 1893.) Es ist daselbst auch die besonders bei Photographien kontinuierlicher Spektren unentbehrliche Interpretation mit Bezug auf die spektrale Empfindlichkeitsverteilung der benutzten Plattensorte gegeben. — Photographische Darstellungen der Spektren von KNO_3, NaCl, $LiNO_3$ vgl. bei W. N. Hartley, Phil. Trans. A. **185.** p. 161. 1894, woselbst jedoch die zugehörige Interpretation mir nicht auffindbar war.

trachten werden, sind: 1. die spektralen *Höfe der Hauptserienlinien*[1]) und 2. der mit diesen Höfen und Linien in keinem unmittelbaren Zusammenhang stehende Rest des kontinuierlichen Spektrums, welchen letzteren Teil wir speziell den *kontinuierlichen Grund* nennen wollen.

14. Die *Höfe der Hauptlinien* sind augenscheinlich als Verbreiterungserscheinungen dieser Linien aufzufassen und dahin zu interpretieren, daß ein Teil der der Linie zugehörigen Emission spektral sehr inhomogen geworden ist.[2]) So entwickelt die *D*-Linie im Na-Spektrum unter Umständen (vgl. 26) einen Hof von solcher Breite, daß derselbe von Rot einerseits bis ins Blaugrün andererseits reichen kann.[3]) Auch bei der roten Li-Linie ist leicht entsprechendes zu beobachten, wenn man für genügenden Salzgehalt und passende Wahl der Beobachtungsstelle in der Flamme sorgt (26). Bei den anderen Alkalien, K, Rb und auch Cs, sind die Höfe der Hauptlinien wegen deren ungünstiger Lage an den Enden des Spektrums mit dem Auge nicht gut zu beobachten.

15. Über den *kontinuierlichen Grund*, welcher außer jenen Höfen noch vorhanden ist, habe ich besondere Beobachtungen angestellt, zunächst um festzustellen, ob er überhaupt mit Recht dem Metall selbst zugerechnet werden könne. Zugleich wurden, da letzteres zu bejahen war, die fünf Alkalimetalle auf die kontinuierlichen Gründe ihrer Spektren hin eingehend miteinander verglichen. Das benutzte Spektroskop hatte ein Flintprisma; in die eine Hälfte des Spaltes konnte als Vergleichslicht das Licht eines Auerschen Gasbrenners gespiegelt werden, nachdem es durch Kupferoxydammonlösung filtriert und durch eine Blende passend geschwächt war.[4]) Bei der meist geringen Helligkeit des kontinuierlichen Grundes wäre

1) Die Hauptserienlinien der Alkalien sind auch die Hauptlinien ihrer Flammenspektren, so daß wir beide Ausdrücke gleichbedeutend zur Bezeichnung dieser Linien anwenden können.

2) Daß diese Höfe nicht etwa diffus verbreitetes Licht von der Wellenlänge der betreffenden Linie sind, zeigen leicht ausführbare Versuche, deren bereits Gouy (l. c.) angibt.

3) Ein solcher Hof der *D*-Linie erscheint in Kirchhoff u. Bunsens Darstellung l. c. als Hauptteil des kontinuierlichen Na-Spektrums.

4) Vgl. P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. p. 245 u. f. 1904.

das Licht der Hauptlinien störend gewesen; es wurden folgende Mittel gebraucht, um diese Linien verschwinden zu lassen: 1. Ein Okular mit Schieberblende, welches gestattete, beliebige, begrenzte Teile des Spektrums für sich allein, zugleich mit dem entsprechenden Teil des Vergleichsspektrums zu beobachten. 2. Verschiebbare, berußte Drähte in der Bildebene der Okularblende, welche die Linien verdecken konnten, was besonders zur Elimination der meist nicht fehlenden *D*-Linie des Na von Vorteil war. 3. Zwei Nicolsche Prismen, zwischen welche das Spektroskop zu stehen kam, und ein vor dessen Spalt befindlicher Gipskeil, dessen wirksame Dicke so gewählt werden konnte, daß die zu eliminierenden Spektrallinien durch Interferenz ausgelöscht wurden. Die dunkle Schraffierung, welche dabei das gesamte Spektrum bedeckte, störte nicht wesentlich die Betrachtung des kontinuierlichen Grundes.

16. Folgende Verbindungen kamen in der Bunsenflamme zur Untersuchung: CsCl, CsBr, Cs_2SO_4; RbCl, RbJ, Rb_2SO_4; KCl, KBr, KJ, K_2SO_4, KNO_3, K-Silikat[1]); NaFl, NaCl, NaBr, Na_2SO_4, Na-Phosphat, Na-Silikat; LiBr, Li_2CO_3. Sie wurden auf Platinösen oder auch in schmalen Platinlöffelchen so in die Flamme geführt, daß deren äußerer Mantel (vgl. 23) von möglichst dichtem Dampfe erfüllt war, und die Achse des Spektroskopspaltrohres war tangential zu diesem Mantel gerichtet, um den kontinuierlichen Grund in größter Intensität erscheinen zu zu lassen (vgl. 26).

17. Die Resultate der Beobachtung waren die folgenden:

1. Jedem Metall entspricht eine besondere Helligkeitsverteilung des kontinuierlichen Grundes; von der Säure des eingeführten Salzes ist dieselbe unabhängig.

Hieraus folgt, daß die Emission des Grundlichtes weder dem Salzmolekül noch dem Säurerest, noch auch irgendwelchem gemeinsamen Bestandteil aller Salzflammen, z. B. den freien elektrischen Quanten, zuzuschreiben ist, sondern dem Metallatom selber in irgendwelchem Zustande desselben.

2. Kontinuierliche Gründe der einzelnen Metalle:

18. *Li* ist durch große Lichtschwäche des Grundes vor

1) Na-haltig. Für die Reinheit der übrigen Verbindungen gelten die Angaben in 6.

allen anderen Alkalien ausgezeichnet; man findet nur am blauvioletten Ende eine merkliche Helligkeitssteigerung im Vergleich zum Spektrum der metallfreien Flamme, etwa beginnend bei $\lambda = 470$. Im übrigen kann in der Umgebung der roten Hauptlinie deren bereits erwähnter Hof beobachtet werden.

Na hat sehr viel stärkeren kontinuierlichen Grund, welcher über das ganze Spektrum verbreitet ist, im Blauviolett aber größte Helligkeit erreicht[1]), worin also Li und Na einander gleich sind. Welches die Helligkeit des Grundes in der Gegend der *D*-Linie mit ihrem Hofe ist, war exakt nicht zu entscheiden[2]), denn man konnte durch besondere Versuchsbedingungen (Beobachtung in M_2; vgl. 26) wohl den Hof fast ohne Grund, nicht aber den Grund ohne Hof erscheinen lassen. Da aber der Hof in allen Fällen, auch wenn der Grund mit seinem Maximum in Blau fast fehlte, in gleicher Helligkeitsverteilung erschien, mit steilem Anstieg von beiden Seiten her gegen den Ort der *D*-Linie, welche selbst durch den berußten Draht (15) verdeckt war, ist anzunehmen, daß dem Grund in der Gegend der *D*-Linie keine besonders bemerkliche Intensität zukomme.

K bietet für das Auge den Anblick eines sehr flachen, aber beträchtlich hellen Maximums im Grün, welches nach Orange ziemlich steil, nach dem Blauviolett zu aber sehr allmählich abfällt. Daß das kontinuierliche Spektrum auch ins Ultraviolette sich fortsetzt, zeigen Hrn. Eders Photographien. Eine dortselbst[3]) merkbare Verdichtung der Helligkeit um die Hauptserielinie $\lambda = 344$ herum scheint jedoch anzuzeigen, daß die ultraviolette Fortsetzung aus Höfen der Hauptserienlinien besteht, wonach der kontinuierliche Grund des K von seinem sehr diffusen Anfange im Orange, bei etwa $\lambda = 660$[4]), über das Maximum im Grün bis ins sichtbare Blau hin reichend anzunehmen wäre.

---

1) In Übereinstimmung mit J. M. Eder, l. c. p. 91.

2) Das gleiche gilt auch für den Grund der anderen Alkalispektren in der Nähe von deren Hauptlinien.

3) J. M. Eder u. E. Valenta, l. c. Taf. VI.

4) Der rote Nebelstreif des K-Spektrums bei $\lambda = 700$ — I $n = 4$ entsprechend — liegt danach außerhalb des kontinuierlichen Grundes; über sein Verhältnis zu letzterem vgl. 30.

Rb und *Cs* zeigen sich dem K sehr ähnlich; ihr kontinuierlicher Grund besitzt ebenfalls ein Maximum im Grün, doch erstreckt er sich bei Rb weniger und bei Cs noch weniger weit ins Blau als bei K. Die blaue Cs-Doppellinie H, $n = 4$ scheint stets einen matten Hof zu besitzen, welcher das dort befindliche Ende des kontinuierlichen Grundes unsicher feststellbar macht. Im übrigen kann auf Hrn. Lecoqs vortreffliche Darstellungen des Rb- und des Cs-Spektrums verwiesen werden.[1])

19. In der Knallgasflamme, auf Iridiumdraht eingeführt, zeigten alle Alkaliverbindungen denselben kontinuierlichen Grund[2]) wie in der Bunsenflamme, abgesehen von nicht unbeträchtlicher Helligkeitsvermehrung, welche letztere stets mehr die brechbareren als die minder brechbaren Teile des Spektrums betraf. Bei Cs im Knallgas ist im besonderen die starke Helligkeit bemerkenswert, welche die blauen und violetten Hauptserienlien $n = 4$ und 5 umgibt und welche, auch hier, wie bereits oben (18) angenommen, als Hofbildung dieser Linien abzufassen sein dürfte. Trotz der Helligkeitsverschiebung nach dem Violett war sowohl bei Cs, als auch bei Rb und K auch im Knallgas das Maximum der Helligkeit des Grundes im Grün geblieben, wie in der Bunsenflamme, und auch bei dem Li und Na hatte es seinen Ort im Blauviolett beibehalten. Die Helligkeit der Nebenserienlinien hatte im Knallgas im allgemeinen noch mehr zugenommen als die des kontinuierlichen Grundes.

3. Kontinuierlicher Grund des Flammenspektrums verglichen mit der Farbglut der flüssigen Salze:

20. Als Gesamtfarbe bez. Intensität des Grundlichtes der Salzflammen, das ist desjenigen Teiles von deren Emission welcher im Spektrum als kontinuierlicher Grund erscheint würde nach den vorhergegangen Spektralbeobachtungen (18 anzugeben sein: bei Li sehr mattes Blau, bei Na helles Blau

1) Lecoq de Boisbaudran, l. c.

2) Das in Hrn. W. N. Hartleys Photographie des Spektrums von KNO_3 in der Knallgasflamme (l. c.) bei $\lambda = 550$ erscheinende Helligkeitsmaximum des kontinuierlichen Grundes habe ich nicht auffinden können es dürfte der photographischen Platte zuzuschreiben sein (vgl. Note zu 13).

bei K, Rb, Cs helles Grün bis Gelblichgrün. Eben diese waren aber die Intensitäten und Farben, welche beim Glühen der flüssigen Salze derselben Alkalien wirklich beobachtet wurden (1). Diese Übereinstimmung zwischen der Grundemission der Dämpfe und der Emission der flüssigen Salze desselben Alkalis zeigt sich auch als Übereinstimmung der Spektren, soweit diese bei den flüssigen Salzen beobachtet wurden (9). Beim Vergleich von Lichtern mit kontinuierlichen Spektren ist jedoch das Auge empfindlicher für Unterschiede in der Farbennuance des Gesamtlichtes als für Unterschiede im Anblick der Spektren. Ich habe daher besonderen Wert darauf gelegt, die Probe auf das Gesamtlicht der kontinuierlichen Grundemission auszuführen, und zwar vor allem bei K, wo sie am entscheidensten schien. Um die Gesamtfarbe des kontinuierlichen Grundliches der K-Flamme dem Auge unmittelbar sichtbar zu machen, wurden die Lichter der roten, sowie der violetten Hauptlinien samt deren Höfen durch berußte, übrigens nur etwa vierfache Breite der Linienbilder selber besitzende Blechstreifen abgeblendet (vgl. 15), desgleichen die vorhandenen Spuren der Na-Linie durch einen schmalen Draht von genau der Breite dieser Linie. Der Rest des Spektrums, entsprechend dem kontinuierlichen Grunde (in welchem matt die Linien der Nebenserien hervortraten) wurde durch einen Linsensatz von genügender Öffnung und kurzer Brennweite zu einem kleinen, hellen Lichtpünktchen gesammelt, das auf einem Streifen sehr weißen Papieres zur Beobachtung kam, welcher schräg in den schmalsten Teil des konvergierenden Lichtbündels gestellt war. Die Farbe dieses Pünktchens war nun genau jenes Grün von eigentümlicher, greller, etwas weißlicher Nuance, welches auch als Glühfarbe der flüssigen K-Salze erschien. Der Erfolg war bei KCl, KBr, KJ, KNO_3 und K_2SO_4 der gleiche.

Wurde statt der Bunsenflamme die Knallgasflamme benutzt, so erschien das Grün des Pünktchens viel weißlicher, was der vorzugsweise am blauvioletten Ende vermehrten Intensität des Grundes bei der Knallgasflamme entspricht (19), und mit dem bei den flüssigen Salzen beobachteten Übergang der Glühfarben zu weißlicheren Nuancen bei höheren Temperaturen (vgl. 1) übereinstimmend.

Ob auch der rote Nebelstreif (vgl. 18 u. 30) des K-Spek-

trums ausgeblendet wurde, oder ob nicht, änderte nicht merkbar die Nuance des Pünktchens, was übrigens zu erwarten war, denn die Intensität dieses Nebelstreifens war stets sehr gering im Vergleich zur maximalen Helligkeit des kontinuierlichen Grundes des K-Spektrums.

Auch bei Na ergab die Rückzusammensetzung des Grundlichtes eine der Glühfarbe der flüssigen Salze gleiche Farbennuance, nämlich etwas weißliches Blau (himmelblau), welche Farbe nach dem Anblick des Spektrums des Grundes (18) auch erwartet werden mußte, sobald man nur den immer stark vorhandenen, breiten Hof der *D*-Linie nicht mit zum Grunde rechnet, wie es unserer Auffassung entspricht (13). Um diesen Hof neben der *D*-Linie selber genügend zu eliminieren, ohne doch ein breites Stück des Spektrums ganz fortzunehmen, wurde Cyaninlösung[1]) in den Weg der Strahlen gestellt. Die dazu nötige Lösung war zwar sehr verdünnt, zeigte aber in ihrem Troge doch schon deutlich blaue Farbe und dies mag den Versuch bei Na weniger befriedigend erscheinen lassen.

21. Zu noch weiterer Kontrolle der gefundenen Übereinstimmung habe ich Salzperlen, die in der Bunsenflamme farbig glühten, und die von ihnen aufsteigenden glühenden Dämpfe unmittelbar auf ihre Lichtemission hin miteinander verglichen. Es konnte dies mittels Betrachtung durch absorbierende Medien geschehen, welche so gewählt sein mußten, daß sie das Licht der Hauptlinien des Dampfes und deren Höfe verschluckten, dabei aber sonst beliebige, schmale Stellen des Spektrums durchliessen, so daß sie von sehr verschiedener Farbe sein konnten. Eine Na_2SO_4-Perle und der von ihr gefärbte äußere Mantel der Flamme[2]) erschienen bei Betrachtung durch solche Medien in der Tat stets in gleicher Farbennuance und auch in gleicher Helligkeit, wenn dieses letztere nur einmal für ein Medium durch passende Stellung der Perle erreicht war. Durch tiefrotes, nur das äußerste Ende des Spektrums durchlassendes

1) Durch passend gewähltes Mischungsverhältnis von Wasser und Alkohol als Lösungsmittel kann man die Mitte des gelben, allein im Spektrum vorhandenen Absorptionsstreifens des Cyanins beliebig genau mit *D* zusammenfallen lassen.

2) M_1 (Fig. 1), der Flammenraum, in welchem der kontinuierliche Grund hauptsächlich emittiert wird (vgl. 26).

Glas waren sie beide fast unsichtbar; nur der Platindraht der Perle erschien hell leuchtend. Entsprechendes war auch bei K zu beobachten.

22. Aus der bei allen fünf Alkalien konstatierten, sehr weitgehenden Übereinstimmung zwischen der Grundemission des Dampfes und der Emission flüssiger Salze desselben Metalles in bezug auf spektrale Zusammensetzung sowohl, als auf Abstufung der Gesamtintensität (20, 21) darf bis zum Beweise des Gegenteiles auf Gleichheit der Emissionszentren in beiden Fällen geschlossen werden.

Wir kommen so (nach 11) zum Resultate, daß der kontinuierliche Grund der Alkaliflammenspektren von Metallkationen emittiert werde.

d) Über die räumliche Verteilung der Metallemission in der Bunsenflamme.

23. Wir bezeichnen die verschiedenen Räume der Bunsenflamme wie folgt (vgl. die Fig. 1): *S* der Saum der Flamme, enthaltend Bunsens[1]) unteren und oberen Oxydationsraum. M_1 der äußere Flammenmantel, in der Figur dunkel gezeichnet, der heißeste Teil der Flamme, enthaltend Bunsens Schmelzraum. M_2 der innere Flammenmantel, in der Figur schraffiert, enthaltend Bunsens Reduktionsräume; endlich *C* der blaue Konus, ein Kegelmantel von sehr geringer Dicke, der einzige Teil der Flamme, welcher schon ohne Metallgehalt ein charakteristisches Spektrum im sichtbaren Gebiet liefert (das bekannte Kohlebandenspektrum), während alle anderen Räume der metallfreien Flamme nur äußerst matte, kontinuierlich verbreitete spektrale Erhellung geben.[2])

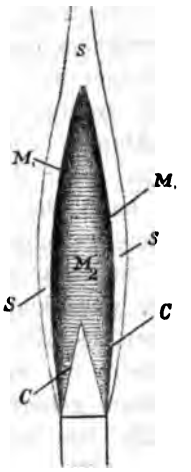


Fig. 1.

1) Bunsens Bezeichnungen (Flammenreaktionen; Heidelberg bei Köster, 1880) beziehen sich auf einzelne, bestimmte Punkte bez. Zonen der Flamme, welche zusammengenommen den ganzen, von der Flamme eingenommenen Raum nicht erschöpfen.

2) Wohl entsprechend dem sichtbaren Teil des Wasserdampfspektrums; vgl. J. M. Eder u. E. Valenta, „Beiträge".

24. Es kamen zum Studium der Emissionsverteilung im wesentlichen zwei Beobachtungsmittel zur Anwendung, nämlich 1. Betrachtung der Flamme durch geeignete farbige Medien und 2. Projektion eines Bildes der Flamme auf den Spektroskopspalt.[1])

Das erstere Mittel gestattet leichtes und sicheres Überblicken der gesamten räumlichen Verteilung der Emission, wenn nur einmal die dem Spektrum des betreffenden Metalles anzupassenden Medien gefunden sind, wie weiter unten (27) am Beispiel des Na zu zeigen ist.

Das zweite Mittel ist von unmittelbarer und allgemeinerer Anwendbarkeit; mit seiner Hilfe wurden alle fünf Alkalien eingehend untersucht. Das projizierende Linsensystem war der Objektivsatz eines Quinckeschen Katetometermikroskopes, dessen Okular fortgenommen und durch ein Taschenspektroskop ersetzt war. Das auf dessen vertikalen Spalt entworfene, verkehrte reelle Bild der Flamme war etwa zweifach linear vergrößert. In der Objektebene des Mikroskopes war ein Zeiger aus Platindraht angebracht, dessen Spitze den Punkt angab, von welchem das Licht auf die Spaltmitte konzentriert wurde. Der Zeiger war um eine starr mit dem Mikroskop verbundene Achse drehbar, so daß er beliebig in die angegebene Lage vorgeklappt, oder auch aus derselben weggeklappt werden konnte. War der Zeiger vorgeklappt, so konnte leicht das sehr handliche Instrument[2]) auf eine beliebige Stelle der Flamme gerichtet werden, indem man die Zeigerspitze eben diese Stelle treffen ließ, worauf dann zur Beobachtung der Zeiger wegzuklappen war; umgekehrt konnte man durch Vorklappen des Zeigers beim Durchsuchen der Flamme jederzeit erfahren, zu welcher Flammenstelle ein eben beobachtetes Spektrum gehörte.

25. Das Salz wurde der Flamme entweder als Perle am Platindraht zugeführt, wobei der Ort der Perle in der Flamme variiert werden konnte, oder aber als Spray.[3]) Das letztere Verfahren habe ich für den vorliegenden Zweck nicht besonders

1) Dieses Mittel wurde zum gleichen Zweck bereits, und wohl zuerst, von Gouy angewandt (l. c.)

2) Im folgenden kurz Spektralmikroskop zu nennen.

3) Vgl. M. Gouy, l. c.

günstig gefunden; es werden dadurch sämtliche Räume gleichzeitig emittierend gemacht, und dies hat zur Folge, daß die Beobachtung der inneren Räume durch die Emission der äußeren gestört wird.[1])

Um dieser Störung völlig zu entgehen, konnte die Bunsenflamme durch einen auf den Brenner zu steckenden Aufsatz mit spaltförmiger, 44 mm langer, 2,5 mm weiter Öffnung flach geformt werden. Führt man die Salzperle von der breiten Seite dieser flachen Flamme her beliebig tief in dieselbe ein, so bleiben ihre schmalen Kanten metallfrei, und man kann von einer dieser Kanten her in das Innere der Flamme sehen, ohne durch davor oder dahinter gelagerte Emissionen gestört zu sein.

26. Die Resultate der Beobachtung waren die folgenden:

Die *Hauptserienlinien* gehen von S, M_1 und M_2 aus, am stärksten meist von M_1, von S stets relativ nur schwach; nur bei Rb und Cs blieb es fraglich, ob nicht M_2 die Hauptserienlinien mindestens ebenso stark emittiere als M_1.

Höfe der Hauptserienlinien entwickeln sich nur in M_1 und M_2; in S fehlen sie völlig.[2]) In M_1 erschienen die Höfe heller als in M_2.

Der kontinuierliche Grund geht ganz überwiegend nur von M_1 aus; in S fehlt er ganz; in M_2 fehlt er im allgemeinen auch. Schwache Emission kontinuierlichen Grundes in M_2 war besonders bei Rb und Cs zu beobachten.

Die *Nebenserienlinien*, welche in der Flamme mit steigendem Atomgewicht des Alkalis in steigendem Maße erscheinen, am stärksten also bei Rb und Cs[3]), gehen ganz überwiegend von M_1 aus; in S fehlen sie; in M_2 fehlen sie auch, bez. sind

1) Hierin liegt vielleicht der Grund, warum die Resultate früherer Beobachter, die den Spray bevorzugten, von den hier mitzuteilenden teilweise abweichen (vgl. Note 1 auf f. S.).

2) Diese Angaben beziehen sich auf Na und Li; bei den anderen Alkalien waren die Höfe ungünstig zu beobachten (vgl. 14). Für Na ist durch besondere Interferenzbeobachtungen von Hrn. H. Ebert konstatiert (Wied. Ann. 36. p. 68. 1888), daß die Hauptlinie beim Übergang vom Saum in den äußeren Mantel eine wesentliche Verbreiterung erfährt; offenbar ist dies dasselbe, wie die hier mit einfacheren Mitteln beobachtete Hofbildung.

3) Vgl. auch den Atlas von Lecoq de Boisbaudran, l. c.

sie, wenn vorhanden, was nur bei Rb und Cs zu beobachten war, schwächer als in M_1. Im Konus C fehlen sie.[1])

27. Als spezielles Beispiel, zugleich die Anwendung der farbigen Medien zeigend, diene Na.

Um die Verteilung des kontinuierlichen Grundes zu sehen, betrachte man die Na-Flamme durch Blauviolettglas, welches von Frauenhofers F gegen Violett durchlässig, für alle anderen Lichter undurchlässig ist, also das blauviolette Maximum des kontinuierlichen Grundes von der Hauptserienlinie D und deren Hof sondert.[2]) Alles Gelb der Flamme ist dann verschwunden; sie erscheint blau, und zwar zeigt der äußere Mantel M_1 intensiv diese Farbe, der innere M_2 nur eben wahrnehmbar stärker als ohne Na, was durch abwechselndes Einführen und Entfernen der Na-Perle kontrollierbar ist. Befindet sich eine genügend flüchtige Na-Perle so in der Saum der Flamme gestellt, daß dieser allein, mit freiem Auge betrachtet, stark gelb gefärbt erscheint, so löscht das Blauviolettglas jede Spur des aufsteigenden Dampfstreifens völlig aus, entsprechend der Tatsache, daß der kontinuierliche Grund im Saume völlig fehlt. Durch verschieden tiefes Einführen der Perle ins Flammeninnere überzeugt man sich auch daß der den kontinuierlichen Grund emittierende äußere Mantel M_1 nach außen hin, gegen den Saum zu, ziemlich scharf, nach innen, gegen M_2 hin, aber viel verwaschener begrenzt ist.

Um die Emission des D-Hofes in den verschiedenen Flammenräumen zu beobachten, wurde rote Gelatine benutzt deren Absorption, dicht vor der D-Linie scharf einsetzend über diese und durch alles Gelb, Grün und Blauviolett sich

1) M. Gouy gibt an (l. c., in der Note am Schluß), daß im Konus Haupt- und Nebenserienlinien sichtbar seien, letztere sogar heller in Konus als darüber im inneren Mantel. Dies habe ich mit den angegebenen Mitteln, welche ich für vorteilhaft halte (vgl. 24, 25), vergeblich zu bestätigen gesucht. — Auch Hrn. de Watteville's Resultate über den Gegenstand (Compt. rend. 138. p. 346. 1904; Phil. Trans. A. 204. p. 161 1904) stimmen in bezug auf die Emission des Flammeninneren, besonders das Erscheinen der Nebenserien daselbst, nicht völlig mit den meinigen überein, kommen ihnen aber näher als die Gouy's. (Vgl. auch Note 1 v. S

2) Die Nebenserienlinien sind in der Na-Flamme nur sehr schwach vertreten (vgl. 45).

erstreckte. Man sieht dann M_1 stark, M_2 etwas schwächer rot gefärbt, S farblos, zum Zeichen daß der Hof am stärksten in M_1, in M_2 aber ebenfalls nicht unbeträchtlich entwickelt ist. Daß in M_2 der Hof von D vorherrscht im Vergleich zum kontinuierlichen Grunde, während in M_1 das Umgekehrte der Fall ist — ein Beispiel für die gegenseitig unabhängige Entwickelung dieser beiden Emissionen, der Hauptlinienhöfe und des kontinuierlichen Grundes (13), — tritt besonders hervor, wenn man die Na-Flamme durch wässerig-alkoholische Cyaninlösung[1]) betrachtet, von solcher Konzentration, daß sie das Licht der D-Linie zwar völlig verschluckt, für deren Umgebung aber nicht zu undurchlässig ist. Es erscheint dann M_1 blau, M_2 rötlich purpurn gefärbt, S wieder soweit farblos wie ohne Na.[2])

28. In Zusammenfassung kann die Emissionsverteilung in der Bunsenflamme wie folgt charakterisiert werden:

Eine so nahe vollständige, fast exklusive räumliche Trennung der verschiedenen Teile der Metallemission, wie sie in den Flammen des elektrischen Bogens gefunden wurde (l. c. 1903), findet man in der Bunsenflamme durchaus nicht. Wohl ist auch bei dieser Flamme die Hauptserie im Saume für sich allein vorhanden, ohne Nebenserien und ohne kontinuierlichen Grund; sie wird aber von allen anderen Teilen der Flamme ebenfalls emittiert und zwar sogar noch stärker als vom Saum, wobei Höfe um ihre Linien auftreten.

Die Nebenserien und der kontinuierliche Grund sind beide an dieselben Teile der Flamme gebunden, nämlich vorzugsweise an M_1; in S fehlen sie beide.

Der Konus, welcher in bezug auf die eigene Emission der Flamme besonders hervorragt, zeigt in bezug auf das Metall gar keine Besonderheit; er emittiert nichts anderes als die ihm benachbarten Teile von M_2 auch.

e) Über kontinuierlichen Grund und Nebenserien.

29. Daß diese beiden Emissionen an dieselben Flammenteile gebunden sind (26, 28), im besonderen, daß bei denjenigen Alkalien — Rb und Cs —, welchen verstärktes Auftreten der

1) Vgl. über diese Lösung die Fußnote zu 20.

2) Eben dasselbe wurde auch an einer Na-haltigen Wasserstoffflamme beobachtet.

Nebenserienlinien im inneren Mantel eigen ist, auch verstärktes Auftreten des Grundes daselbst sich zeigte (26), kann als Zeichen eines inneren Zusammenhanges zwischen den beiden Emissionen betrachtet werden. Wir werden in der Tat dazu gelangen, die beiden Emissionen im wesentlichen als identisch anzusehen. Denn einerseits zeigen die später heranzuziehenden Beobachtungen elektrischer Art (32—40) für beide — Grund und Nebenserien — die gleichen Emissionszentren an — nämlich positiv geladene Metallatome, welche wir als Zentren des Grundes bereits früher auf anderem Wege gefunden haben (22) —, andererseits gestattet die spektrale Verteilung des Grundes bei allen fünf Alkalien die Auffassung — wie sogleich zu zeigen (30) —, daß der Grund nichts weiter sei, als das Resultat starker Verbreiterung und Hofbildung der Nebenserienlinien. Dieser Auffassung entspricht es schließlich auch, daß, wie wir gefunden haben (vgl. 26), der kontinuierliche Grund eben in jenen Flammenteilen — M_1 und M_2 — auftritt, in welchen Verbreiterungserscheinungen auch an den Linien der Hauptserie in Gestalt der Höfe zu beobachten waren.

30. Vergleicht man bei jedem der fünf Alkalien den kontinuierlichen Grund, dessen spektrale Verteilung wir früher (17, 18) untersucht hatten, mit der Lage der Nebenserien, so ergibt sich folgendes:

1. Als Ganzes betrachtet, rücken sowohl die Nebenserien als auch der kontinuierliche Grund mit seinem Maximum der Helligkeit bei wachsendem Atomgewicht des Alkalis mehr und mehr nach dem Rot hin.

2. Die brechbarere Grenze des kontinuierlichen Grundes fällt bei jedem Alkali soweit mit der gemeinsamen Kante seiner Nebenserien zusammen, als es bei der Verwaschenheit, welche sowohl jener Grenze, als auch den brechbarsten Nebenserienlinien eigen ist, erwartet werden kann und als es die oft eintretende Verdeckung jener Grenze durch Höfe von Hauptserienlinien (vgl. 18) zu kontrolieren erlaubt.

3. Die weniger brechbare Grenze des kontinuierlichen Grundes kann überall als dort liegend angenommen werden wo die Nebenserienlinien, welche mit verminderter Brechbarkeit an Schärfe und zugleich an Abstand zunehmen, nicht mehr ineinander verfließen.

So ist bei *Li* die orangegelbe Linie I$n = 3$ gesondert und ziemlich scharf sichtbar in der Flamme, und zwar immer nur so schwach, daß auch für die übrigen Linien dieser Serie bez. ihre Verwaschung, den kontinuierlichen Grund, nur sehr geringe, für die stets noch schwächere II. Nebenserie aber gar keine merkliche Intensität erwartet werden kann.

Na läßt sich nach ähnlichen Gesichtspunkten behandeln.

Bei *K* ist besonders bemerkenswert die Linie I$n = 4$, welche stets abgesondert vom kontinuierlichen Grunde, jenseits von dessen rotem Ende auftritt (vgl. Note zu 18), dabei aber so verwaschen und breit ist, daß sie an Aussehen völlig einem Stück kontinuierlichen Grundes gleicht, wie es unserer Auffassung entspricht. Die Absonderung dieser Linie vom übrigen kontinuierlichen Grunde entspricht der abnehmenden Verwaschenheit und zunehmenden Distanz der Nebenserienlinien gegen Rot zu. Die nächsten Nebenserienlinien, I$n = 5$ und II$n = 5$, eine dichte Gruppe bildend, liegen bereits im zusammenhängenden Teil des kontinuierlichen Grundes, dessen Anfang als breiter Hof eben dieser Gruppe aufgefaßt werden darf.

Bei *Rb* I$n = 5$ tritt ähnliches auf wie bei K I$n = 4$. Im inneren Flammenmantel, über einer Rb_2SO_4-Perle, kann man dieses Linienpaar im Orangegelb abgesondert vom kontinuierlichen Grunde, jenseits des Endes desselben auf nahezu dunkler Umgebung sehen. Läßt man aber die Visierrichtung des Spektralmikroskopes (24) allmählich gegen den äußeren Mantel der Flamme vorrücken, so bemerkt man, wie das Linienpaar an Helligkeit zunimmt, alsdann zusammen mit dem benachbarten, nun ebenfalls hervortretenden Paar II$n = 5$ einen Hof bildet, und wie dieser Hof zuletzt mit dem übrigen kontinuierlichen Grunde, dessen Helligkeit ebenfalls zugenommen hat, in ein Kontinuum zusammenfließt. Es ist dies ein Fall unmittelbarer Ersichtlichkeit der Bildung kontinuierlichen Grundes aus Höfen von Nebenserienlinien.

f) Über Zusammenhang zwischen Lichtemission und elektrischer Wanderung in Flammen und Bogen.

31. Die von mir früher gefundenen und studierten elektrischen Wanderungserscheinungen der leuchtenden Metalldämpfe in Flammen (l. c. 1902), sowie die ähnlichen, im elek-

trischen Bogen zu beobachtenden Wanderungserscheinungen, stehen in enger Beziehung zur gleichzeitig stattfindenden Lichtemission. Man kann nämlich sagen, daß Emission des kontinuierlichen Grundes oder der Nebenserien einerseits und die elektrische Wanderung andererseits unzertrennlich miteinander verknüpft seien, so daß beim Fehlen der einen auch die andere fehlt. Im einzelnen liegen dieser Behauptung folgende Beobachtungstatsachen zugrunde (32—38).

32. Im Saum einer Na- oder Li-haltigen Bunsenflamme, wo wir fanden, daß nur die Hauptserie, nichts von den Nebenserien oder vom kontinuierlichen Grunde emittiert werde (26, 27), war auch von elektrischer Wanderung nichts zu beobachten (l. c. p. 644. 1902). Erst bei tieferem Einführen der Perle, wenn die Salzdämpfe den Flammenmantel M_1 erreichen, wo, wie wir wissen (26, 27), die Emission von Nebenserien und kontinuierlichem Grunde beginnt, sieht man auch die Wanderung einsetzen, und zwar tritt dies sehr plötzlich ein bei allmählichem Einwärtsverschieben der Perle (l. c. p. 644. 1902), ganz entsprechend der fast scharfen Abgrenzung, welche wir zwischen den Emissionsgebieten M_1 und S fanden (27).

33. Eine mit Na-Silikatperle versehene Alkoholflamme, in welcher man überhaupt nur die Hauptserie emittiert findet, nichts von Nebenserien oder kontinuierlichem Grunde, zeigte zwischen zwei Platinnetzen von 2000 Volt Potentialdifferenz nicht mehr als die sehr geringe Schiefe nach der negativen Seite hin, welche auch ohne Na in ihr zu beobachten ist. Obgleich die geringe aufsteigende Geschwindigkeit der Alkoholflamme der Beobachtung elektrischer Wanderung in ihr besonders günstig ist, wird also solche Wanderung bei ihren gelbleuchtenden Na-Dämpfen doch nicht merklich. Es zeigt sich somit der D-emittierende Na-Dampf auch in der Alkoholflamme als elektrisch neutral.

34. Die Flammen des elektrischen Bogens emittieren, wie man weiß (l. c. 1903), in ihrem Saume ebenfalls — wie die Bunsenflamme — nur die Hauptserie allein. Dem entsprechend fehlt auch im Saume der Bogenflammen die elektrische Wanderung. Hiervon überzeugt man sich in mehrfacher Weise. Die Beobachtungen wurden an gewöhnlichem Kohlebogen mit 100—130 Volt und 10—30 Amp. ausgeführt, also unter Ver-

hältnissen, für welche die Emissionsverteilung aus meinen früheren Versuchen (l. c.) genügend bekannt ist.

35. Versieht man einen dünnen Hilfskohlenstab mit + 2000 Volt Spannung von einer vielzelligen Akkumulatorenbatterie her, deren anderer, negativer Pol mit der positiven Kohle des Bogens verbunden sei, so zeigt sich der Saum der beiden Bogenflammen, welche alkalimetallhaltig gemacht seien, bei Annäherung jenes positiv geladenen Kohlenstabes nicht beeinflußt; erst wenn dieser Stab ins Innere einer der Bogenflammen eingeführt wird, erfolgt Abstoßung der letzteren von ihm. Ist der Bogen Li-haltig, durch Beladung der unteren, positiven Kohle mit Li_2CO_3, so kann man ein rotes, nur für Li-α durchlässiges Medium benutzen, um die Hohlflammen der Hauptserie gesondert zu erkennen (vgl. l. c. p. 645. 1903) und zu sehen, daß die positiv geladene Hilfskohle bis ins Innere einer dieser Hohlflammen geführt werden muß, dorthin also, wo die Nebenserien emittiert werden, um Abstoßung hervorzubringen. Man kann dann durch Nachführen der geladenen Kohle die betreffende Bogenflamme immer weiter seitlich fortschieben, indem auch ihre Ansatzstelle an der Kohle mitfolgt, so daß schließlich Erlöschen des Bogens die Folge sein kann.

36. Da bei diesem Versuche wegen der nötigen Sicherungswiderstände an der den Kohlenstab ladenden Batterie — 600000 Ω wurden benutzt — und wegen der großen Leitfähigkeit der Bogenflammen nur ein geringer Bruchteil der angewandten 2000 Volt zur Wirkung kommt, kann man ebensogut das im Bogen selber stets vorhandene Spannungsgefälle benutzen. Es wurde dazu der Bogen zwischen metallfreien Kohlen gebildet; die einzuführende Metallverbindung war an das Ende des dünnen Hilfskohlenstabes festgefrittet und konnte mit diesem in die verschiedenen Teile des Bogens eingeführt werden. Der Kohlenstab befand sich dazu an einer isolierenden Handhabe befestigt; elektrische Zuleitung besitzt er jetzt nicht.

Befindet sich Li_2CO_3 am Kohlenstabe und betrachtet man den Bogen durch das rote, nur für Li α durchlässige Medium, so sieht man bei Einführung des Kohlenstabes in den Saum einer der Bogenflammen, diesen nicht anders räumlich verteilt sich färben als wie es eine unelektrische Flamme tun würde;

der rote Dampf verbreitet sich nur dorthin, wo die Strömung der heißen Gase und die Diffusion ihn hintragen. Fig. 2 zeigt z. B. den Anblick bei horizontal stehenden Kohlen.[1]) Der rote, die Hauptserienlinie Li α strahlende Dampf wird also von den Kräften des vorhandenen elektrischen Feldes nicht merklich beeinflußt.

Sobald aber der Kohlenstab mit dem Li-Salz ins Innere einer der Bogenflammen eingeführt wird, wo, wie man weiß,

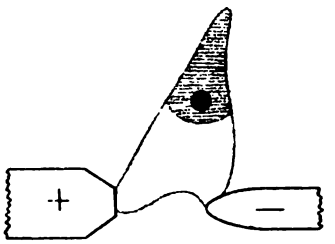


Fig. 2.

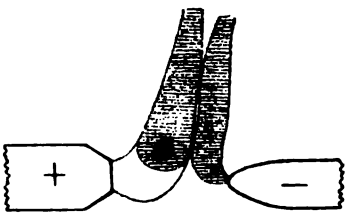


Fig. 3.

die Nebenserien emittiert werden, ergreift die Färbung sofort alle Teile des Bogens, welche vom Ende des Kohlenstabes gegen die negative Bogenkohle hin liegen[2]) (vgl. Fig. 3); in der Richtung gegen die positive Kohle hin verbreitet sie sich dagegen nicht mehr, als der Strömung der Flammengase und der Diffusion entspricht. Wird speziell der Li-haltige Stab ins Innere der negativen Flamme eingeführt, so bleibt die Färbung stets auf diese Flamme, oder auf Teile derselben beschränkt; die positive Flamme bleibt ungefärbt.

Diese Ausbreitung des Metalles nach der negativen Seite hin, wenn es nur erst ins Innere des Bogens gebracht war, erstreckt sich auch über den Saum der Bogenflammen. Man kann sie dementsprechend bei Li auch sehr gut durch das rote, nur für Li α durchlässige Medium beobachten. Da in

1) Der von Li gefärbte Teil des Bogens erscheint in Figg. 2 u. 3 schraffiert, der Querschnitt des Hilfskohlenstabes mit dem Salz schwarz.

2) Zugleich mit der Verbreitung des Metalles im Bogen nehmen seine Flammen diejenigen schlankeren, weniger zu gegenseitiger Verschmelzung geneigten Formen an, welche dem metallhaltigen Bogen im Gegensatz zum metallfreien vorzugsweise eigen sind (vgl. die beiden Figg. 2 u. 3).

diesem Falle nur die Emissionszentren der Hauptserie sichtbar werden, macht es den Eindruck, als wären diese der elektrischen Wanderung nach der negativen Seite hin unterworfen. Doch ist die Erscheinung so aufzufassen, daß die elektrische Wanderung des eingeführten Metalles ausschließlich im Innern der Bogenflammen erfolgt, wo die Nebenserien emittiert werden, und daß der Saum sein Metall erst sekundär erhält durch Strömung und Diffusion aus dem Inneren. Von der Richtigkeit dieser Auffassung überzeugt man sich, wenn man die Verteilung der Emissionszentren der Nebenserien studiert, was bei Li durch Blauviolettglas geschehen kann, da die Hauptserie dieses Metalles keine Linie im Blauviolett hat, während die Linien der Nebenserien dort dicht sich drängen.[1]) Der Li-freie Bogen erscheint durch das blauviolette Medium in mattem Blau, was wenig stört, wenn man damit die intensiven, blauvioletten Flammen einmal verglichen hat, welche erscheinen, sobald das Innere des Bogens Li-haltig geworden ist, und welche ihrer Größe nach in die Höhlungen der vorher beobachteten großen, roten Hauptserienflammen hineinpassen. Ist nun der Li-haltige Stab in den Saum des Bogens gebracht (wie es Fig. 2 entspricht), so sieht man davon durch das blauviolette Glas gar keine Wirkung. Das Li dringt also nicht ins Innere des Bogens; es verbreitet sich nur über den in Fig. 2 schraffierten Raum, offenbar durch Diffusion. Ist aber der Li-haltige Stab ins Innere des Bogens eingeführt, so erscheinen sogleich die intensiv blauen Nebenserienflammen, und zwar deren beide, wenn das Li an der positiven Seite eingeführt wird (wie in Fig. 3), nur eine derselben aber, nämlich die Negative, wenn es an der negativen Seite eingeführt wird.

37. Wir finden also jedesmal, daß die Li-Dämpfe im Bogen nur dann von den elektrischen Kräften ergriffen werden, wenn sie die Nebenserien emittieren, und zwar werden sie dann stets nach der negativen Seite geführt, entsprechend positiver Ladung; emittieren die Li-Dämpfe aber nur die Hauptserie, so erweisen sie sich als unbeeinflußbar von den elektrischen Kräften, als elektrisch neutral.

38. Kommt das Metall aus der umgebenden Luft in den

1) Hauptsächlich kamen $I\,n = 4$ und $II\,n = 5$ zur Wirkung.

Bogen, etwa als Salzrauch, so wird es nach den vorhergegangenen Resultaten nur im Saume der Bogenflammen unbeeinflußt von den elektrischen Kräften durch Strömung und Diffusion sich verbreiten können; sobald es aber ins Innere der Flammen gelangt, wo die Nebenserien emittiert werden und wo demnach seine Atome positive Ladung annehmen, ist es dem vorhandenen elektrischen Kraftfelde unterworfen. Da dieses Feld nach jeder der beiden Kohlen hin konvergiert, wird das Metall vom weiteren Eindringen in die positive Flamme überhaupt abgehalten sein; in der negativen Flamme dagegen wird es gegen die Kohle hin konzentriert werden.

Dem entsprechen auch die folgenden Beobachtungen. Enthielt die Zimmerluft Na-Rauch, so erschienen zwischen metallfreien Kohlen die gelben Hauptserienflammen, positive wie negative, im Objektivspektroskop (vgl. l. c. 1903. p. 637 ff.) stark entwickelt, groß und auffallend hohl; von den positiven Nebenserienflammen war dagegen auch dann nichts zu finden, wenn die Luft so viel Na enthielt, daß Bunsenflammen und die Säume von Schnittbrennerflammen in ihr intensive Gelbfärbung zeigten. Von den negativen Nebenserienflammen waren die Ansatzpunkte an der Kohle am hellsten. Kommutierte man nach einer Weile den Strom des Bogens, so erschienen plötzlich sämtliche Flammen aller Serien in großer Intensität, zum Zeichen, daß viel Na an der negativen Kohle gesammelt war, welches jetzt, da diese Kohle positiv geworden, von ihr in den ganzen Bogen übergehen kann. Auch in Li-Rauch fehlten die positiven Nebenserienflammen bei gleichzeitig sehr voller Entwickelung der Hauptserienflammen; erst als dicht neben und unter der positiven Kohle viel Li_2CO_3 auf Platinblech in kräftiger Bunsenflamme verdampft wurde, gelang es, an der Eintrittsseite des Li-Rauches schwache Umrisse der positiven Nebenserienflamme $I\, n = 3$ erscheinen zu lassen. Nachfolgendes Kommutieren des Bogenstromes führte auch bei Li zu sofortigem Erscheinen aller Flammen.

39. Die Wirkung der elektrischen Kräfte auf das Innere der Bogenflammen scheint um so mehr hervorzutreten, je höher das Atomgewicht des Alkalis ist. Bei Cs mit sehr hohem Atomgewicht wird die Entwickelung der Nebenserienflammen durch die eigenen elektrischen Kräfte des Bogens ersichtlich

gestört bez. erschwert. Die positiven Nebenserienflammen werden von ihrer Kohle weggetrieben, was schnellen, durch Diffusion nicht genügend gedeckten Verbrauch des Metalldampfes an der Ansatzstelle zur Folge hat; die Nebenserienflammen des Cs erscheinen daher gut nur dann, wenn am jeweiligen Ansatzpunkt der positiven Flamme sehr reichlich Salz an der Kohle sich findet. Ist nur die negative Kohle Cs-haltig — Cs_2SO_4 wurde benutzt —, so erscheinen zwar an dieser die Nebenserienflammen, es findet jedoch eine Rückstauung derselben zu ihrer eigenen Kohle hin statt, was den Bogen sehr unruhig brennend und zum Verlöschen geneigt macht.[1])

40. In Zusammenfassung haben die in Flammen (32, 33) sowie im Bogen (34—39) beobachteten Wanderungserscheinungen gezeigt, daß die Emissionszentren der Hauptserien elektrisch neutral seien; für die Emissionszentren der Nebenserien hat der Bogen, und für die des kontinuierlichen Grundes die Flamme positive Ladung angezeigt. — Daß der gemeinsamen Eigenschaft der Emissionszentren des kontinuierlichen Grundes und der Nebenserien, positiv geladen zu sein, auch andere Zusammenhänge zwischen diesen beiden Emissionen entsprechen, wurde bereits hervorgehoben (29).

II. Theoretisches.

A) Über die Emissionszentren der verschiedenen Teile der Alkalimetallspektren.

41. Wir sind durch die vorhergegangenen Beobachtungen zu Vorstellungen über die genannten Emissionszentren geführt worden, welche in Zusammenfassung, bez. Verallgemeinerung, die folgenden Sätze ergeben (42—50), zu deren jedem die besonderen Erfahrungen genannt sind, auf welche er sich stützt.

1. Die Emissionszentren der *Hauptserie* sind elektrisch neutrale Metallatome.

---

1) In diesen Umständen dürfte hauptsächlich die Schwierigkeit begründet sein, die Nebenserien des Rb und Cs im Bogenspektrum dauernd gut erscheinen zu lassen, während sie in der Bunsenflamme, wo elektrische Kräfte nicht hindern, bei diesen Elementen sogar viel stärker hervortreten als bei Li oder Na.

42. Hierfür sprechen außer dem Fehlen der elektrisch Wanderung bei alleiniger Emission der Hauptserie (32, 33, auch besonders noch die Absorptionsspektren der Alkalimet dämpfe. Diese Dämpfe sind einatomig[1]) und sie dürften ob Statthaben besonderer Einwirkungen die Elektrizität eben wenig leiten, als es die ebenfalls einatomigen Quecksilb dämpfe tun. Sie bestehen danach in der Hauptsache freien, elektrisch neutralen Atomen und sie müssen daher ihren Absorptionsspektren alle wirklich vorhandenen Schw gungsfähigkeiten solcher Atome verraten.

Man findet nun in diesen Spektren die Hauptserienlini in der Tat sehr kräftig vertreten; Nebenserienlinien sucht m jedoch vergeblich.

Für Na-Dampf im besonderen können hier die kürzli von Hrn. R. W. Wood veröffentlichten ausführlichen Tabell herangezogen werden.[2]) Es findet sich unter der sehr groß Zahl der daselbst vermessenen Absorptionslinien keine einzi welche einer der jetzt bekannten drei Nebenserien[3]) des Na geschrieben werden könnte.[4]) Daß die Hauptserienlinien auf durch D auch in ihren ultravioletten Gliedern in großer Stä im Absorptionsspektrum vertreten sind, ist aus der Mögli keit, anomale Dispersion des Dampfes in ihrer Gegend messen, genügend bekannt.[5]) Daß speziell der Dampf Na-Metalles nichts absorbiert, was dem kontinuierlichen Grun des Emissionsspektrums entspräche, schließe ich daraus, d man eine gelbe Na-Flamme durch diesen Dampf in demjeni starken Blau sehen kann, welches dem Helligkeitsmaximum kontinuierlichen Grundes entspricht (vgl. 18, 20, 27). Der V such kann mit einem wasserstoffgefüllten Probierrohre ausgefü werden, auf dessen Boden man etwas Natrium verdampft.

1) A. Scott, Proc. Roy. Soc. Edinb. 14. p. 410. 1887. (Auf Gr daselbst zitierter früherer Arbeiten von J. Dewar und A. Scott, 18

2) R. W. Wood, Astrophys. Journ. 18. p. 105. 1903.

3) Neue Vermessungen der Alkalimetallspektren, auch die III., mir aufgefundene Nebenserie des Na mit umfassend, vgl. bei Sounde

4) Vielleicht ist auszunehmen die nur bei sehr hoher Tempera des Dampfes erscheinende Absorptionslinie in der Nähe von $\lambda =$ (vgl. R. W. Wood, l. c.), welche, soweit die Messungen gehen, mit neben II $n = 4$ liegenden III. Nebenserienlinie koinzidieren könnte.

5) Vgl. R. W. Wood, Phil. Mag. (6) 8. p. 298. 1904.

Die sehr zahlreichen Absorptionslinien dichten Dampfes von Na, welche hiernach keiner der Emissionen dieses Metalles entsprechen, können mehratomigen Na-Molekülen zugeschrieben werden. Das Bestehen solcher Moleküle in geringer Zahl ist durch die vorhandenen Dampfdichtebestimmungen nicht ausgeschlossen; besonders wahrscheinlich ist es unter den bei den Absorptionsuntersuchungen obwaltenden Umständen aber dadurch, daß der Dampf zugleich mit großer Zähigkeit geringes Diffusionsvermögen zeigte[1]), was dem Gaszustande widerspricht und also anzeigt, daß er in einem Übergangszustande zur Flüssigkeit sich befunden habe.

2. Die Emissionszentren der *Nebenserien* sind positiv geladene Metallatome, das sind solche, welche negative Elementarquanten verloren haben.[2])

43. Dies schlossen wir aus der Tatsache ihrer elektrischen Wanderung (40). Es ist aber dann naheliegend anzunehmen, daß die verschiedenen Nebenserien desselben Metalles von Atomen emittiert werden, welche eine verschiedene Zahl von Elementarquanten verloren haben, im besonderen, daß die Emissionszentren der I., II., III., ... Nebenserie[3]) Atome sind, welche 1, 2, 3, ... negative Elementarquanten verloren haben.

---

1) Vgl. R. W. Wood, l. c. 1904.

2) Wir benutzen hier und für alle folgende Darstellung die unitarische Auffassung, welche in der letzten Zeit fortdauernd näher gerückt ist durch Beobachtung immer wieder neuer Erscheinungen — wie besonders die der sekundären Kathodenstrahlung —, welche als Entweichen negativer Elementarquanten aus Atomen der Materie aufzufassen sind (vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 474 u. f. 1903 u. 15. p. 485. 1904), während man von Materie abgetrennte, positive Elektrizität bisher immer nur vergeblich gesucht hat. Über die elektrische Constitution der materiellen Atome, vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 735 u. f. 1903.

3) Die Benennung, bez. Numerierung der einzelnen Serien ist im vorliegenden stets nach den Flammengrößen des elektrischen Bogens (vgl. P. Lenard, l. c. 1903. p. 643), d. i. wie sich zeigen wird (72), nach Temperaturstufen gewählt gedacht. — Zu bemerken ist, daß III. Nebenserien seit Auffindung einer solchen bei Na (P. Lenard, l. c. 1903) auch bei den anderen Alkalimetallen gefunden worden sind (vgl. H. Konen u. Hagenbach, Phys. Zeitschr. 4. p. 592. 1903, und besonders Sounders, Proc. Amer. Acad. of Arts and Sc. 40. p. 439. 1904), bei Cs auch Glieder einer IV. Nebenserie (Sounders, l. c.).

Hierfür kann man auch folgendes anführen (44—49)[1]:

a) 44. Die erste Nebenserie überragt stets an Intensität die anderen Nebenserien der Alkalispektren, sowohl in der Flamme als auch im Bogen, und dies entspricht der Tatsache, daß die Alkalimetallatome in Elektrolyten ganz überwiegend nur als einwertige Kationen, d. i. mit dem Verlust *eines* negativen Elementarquantums angetroffen werden.

b) 45. Daß die Atome der Alkalimetalle aber auch fähig sind, zwei oder mehr negative Elementarquanten zu verlieren ergibt sich aus ihrem gelegentlichen mehrwertigen Auftreten welches man mit steigendem Atomgewicht in steigendem Maße antrifft. So kennt man beispielsweise bei Cs ein Pentajodid, CsJ_5.

Der mit steigendem Atomgewicht steigenden Neigung zur Mehrwertigkeit vollkommen entsprechend ist es, daß auch die Intensität des Erscheinens höherer Nebenserien mit steigendem Atomgewicht zunimmt. So erscheinen von Li und Na in der Bunsenflamme bestenfalls nur Linien der I. Nebenserie, keine der II. Von K kann man neben immer sehr deutlichen Linien der I. auch solche der II. Nebenserie gut beobachten. Bei Rb sind beide Nebenserien in nicht geringer Intensität vertreten und bei Cs findet sich neben vielen Gliedern der I. und II Nebenserie auch eine Linie — $\lambda = 646{,}5$[2]) —, welche der kürzlich erst aufgefundenen III. Nebenserie dieses Metalles zuzurechnen sein dürfte.[3])

c) 46. Wasserstoff, als besonders streng einwertig bekannt besitzt nur *eine* Nebenserie in seinem Spektrum.[4]) Mehrwertig

---

1) Daß überhaupt ein Atom mehr als ein Quant verlieren kann hat sich bei der Untersuchung der sekundären Kathodenstrahlung gezeigt (P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 485. 1903).

2) Nach Lecoq de Boisbaudran, Spectres Lumineux.

3) Es ist für das betreffende Glied dieser Serie $\lambda = 647$ gemessen (Sounders, l. c. p. 450).

4) und auch diese scheint nur in höchster Temperatur zu erscheinen was weitere Nebenserien kaum erwarten läßt (vgl. 71, 72). Daß das Wasserstoffatom nicht so leicht Quanten abgibt wie die Atome der Metalle entspricht auch der Tatsache, daß fester Wasserstoff, nach seiner Durchsichtigkeit zu urteilen (J. Dewar, Britt. Ass. Meeting 1899), Nichtleiter der Elektrizität ist, während die festen Metalle gute Leiter sind infolge der freien, von ihren Atomen im festen Zustand abgegebenen Quanten (vgl. 53).

Metalle dagegen haben Spektren, in welchen die Anzahl der Serien offenbar besonders groß ist; denn obgleich man bereits so viele Serien beispielsweise aus dem Bogenspektrum des Ca gesondert hat, als in der Hauptsache ein Alkalispektrum ausmachen würden, ist damit der vorhandene Linienvorrat doch nur zu ganz verschwindendem Teile erschöpft.

d) 47. Die mit zunehmendem Atomgewicht des Alkalis zunehmende Intensität der Nebenserien, der höheren, sowie auch der I., im Vergleich zur Hauptserie, wäre in unserer Annahme dahin zu deuten, daß die Abgabe negativer Elementarquanten aus den Alkalimetallatomen um so leichter erfolgt, je größer ihr Gewicht ist. Dies entspricht aber ganz den sonst hierfür in Betracht kommenden Tatsachen: nämlich erstens der Beobachtung, daß die leuchtenden Dämpfe von Li, Na, K, Rb in Flammen dieser Reihenfolge nach in zunehmender Stärke die elektrische Wanderung nach der negativen Seite hin zeigten (vgl. l. c. 1902. p. 648), so wie auch im Bogen die elektrische Beeinflussung der Nebenserienflammen bei höherem Atomgewicht des Alkalis stärker merklich wurde (39), und zweitens von der Seite der Chemie und Elektrolyse her dem Resultate, daß die Elektropositivität der Alkalimetalle mit zunehmendem Atomgewicht steige.

e) 48. Die sehr bemerkenswerte, speziell bei Bi gemachte Beobachtung der Herren Schuster und Hemsalech, daß die Emissionszentren verschiedener Linien desselben Metalles im elektrischen Funken verschieden schnelle Fortbewegungsgeschwindigkeit besitzen[1]), kann unmittelbar dahin gedeutet werden, daß diese Zentren verschieden stark elektrisch geladene Metallatome seien. Es erscheint in Hrn. Schusters Versuchen zulässig anzunehmen, daß die Fortbewegung in der alternierenden Funkenentladung stets vom jeweiligen positiven Pol ausgehend nach der negativen Seite hin gerichtet war, und es kann angenommen werden, daß die verschieden sich verhaltenden Bi-Linien verschiedenen Nebenserien dieses Metalles zugehören.

f) 49. Der Forderung endlich, daß die Emissionszentren der verschiedenen Serien desselben Metalles Atome dieses

1) A. Schuster u. G. Hemsalech, Phil. Trans. A. 193. p. 205 u. 207. 1899.

Metalles in verschiedenen Zuständen seien (vgl. l. c. 1903. p. 649 u. f.), kann nach gegenwärtiger Kenntnis über die Atome überhaupt kaum anders in einfacher Weise entsprochen werden, als durch die Annahme von Atomen mit verschieden starker elektrischer Ladung. Ein Atom, welches 0, 1, 2, 3, ... negative Elementarquanten verloren hat, befindet sich dadurch in Zuständen, welche ihm verschiedene innere elektrische Schwingungsmöglichkeit verleihen müssen, wobei jedoch immer noch so gut wie die gesamte Masse des Atoms vorhanden bleibt und also auch mitbestimmend sein kann für die Schwingungsdauern, wie es die an den Spektren konstatierten Regelmäßigkeiten fordern.

3. 50. Die Emissionszentren des *kontinuierlichen Spektralgrundes* sind dieselben wie die der Nebenserien, also, da die I. Nebenserie das Übergewicht unter diesen hat, in der Hauptsache Atome, welche ein negatives Elementarquantum verloren haben, d. i. gewöhnliche, aber unbeschwerte elektrolytische Ionen.

Hiervon waren wir ausgegangen (22); die Beobachtung der Glühfarben der flüssigen Salze (11), deren Übereinstimmung mit dem kontinuierlichen Grunde der Flammenspektren (22) und die weiter sich zeigenden Zusammenhänge dieses Grundes mit den Nebenserien (29), sowie die Wanderungserscheinungen im Flammenmantel (32) lieferten die Stützpunkte für den Satz 1 und stützen dadurch rückwärts auch den Satz 2.

Über Verbreiterung und Hofbildung (Verwaschung) bei Spektrallinien. — 51. Die Ursache, warum dieselben Emissionszentren — z. B. Metallkationen — in einem Falle — z. B. im elektrischen Bogen — die Linienserie selber, in anderen Fällen — z. B. in flüssigen Salzen — deren Verwaschungsresultat, den kontinuierlichen Grund ergeben, wird in verschieden starkem Einflusse der Umgebung der Zentren auf deren Emission zu suchen sein.

Es ist jedoch zweierlei solcher Einfluß zu unterscheiden. Nämlich 1. Inhomogenität der Emission durch Störung des Emissionsvorganges in den Zentren selbst, ausgeübt von seiten vorhandener Nachbarmoleküle, und 2. das Anwachsen dieser Inhomogenität, welches bei der bereits ausgesandten Emission als bloße Folge des Kirchhoffschen Gesetzes dann eintreten muß, wenn sie absorbierende Schichten weiterer, gleicher, ge

störter Emissionszentren zu durchsetzen hat.[1]) Man kann die Inhomogenität aus dem ersten Grunde primär, die aus dem zweiten sekundär nennen. Die primäre Inhomogenität muß im allgemeinen zunehmen mit der Dichte des Mediums, in welches die Zentren eingebettet sind, ohne daß es dabei auf die Zahl der gleichartigen Zentren in der Volumeneinheit ankäme.[2]) Die sekundäre Inhomogenität, d. i. der Zuwachs, welchen die primäre Inhomogenität infolge von Absorption erfährt, hängt dagegen nur ab von der Zahl der Zentren gleicher Art, welche das bereits emittierte Licht auf seinem Wege nach außen hin findet; sie ist daher im Gegensatz zur primären Inhomogenität abhängig von der Zahl der gleichartigen Zentren in der Volumeneinheit[3]) und außerdem von der Dicke der strahlenden Schicht.

52. Ist die primäre Inhomogenität nicht zu klein, so kann sie sekundär dermaßen anwachsen, daß Spektrallinien verschwinden und in breite Emissionsbezirke sich verwandeln,

---

1) Diese Unterscheidung ist im wesentlichen bereits zu früher Zeit (1879) von M. Gouy gemacht und durch messende Versuche und Rechnung als notwendig und zutreffend gezeigt werden. Vgl. M. Gouy, l. c., auch die Fußnote zu 52.

2) Als Beispiel hierfür kann Jodlösung in Schwefelkohlenstoff angeführt werden, verglichen mit gleich tief violett gefärbtem Joddampf. Nach der gleichen Tiefe der Farbe zu urteilen, wird die Zahl der Zentren — Jodmoleküle — in der Volumeneinheit bei beiden Medien gleich oder nahe gleich sein; die Dichte ist jedoch sehr verschieden. Dementsprechend ist auch die Inhomogenität (primär) sehr verschieden, was hier durch Absorption, statt durch Emission, geprüft werden kann: Das Absorptionsspektrum des Dampfes besteht aus einer großen Zahl feiner Linien, das der Lösung aus breiten Banden, wobei aber die Banden der Lösung so gelegen und abschattiert sind, daß sie ganz als das Resultat starker Verbreiterung und Verwaschung der Linien des Dampfspektrums erscheinen.

3) Hierher gehört die jedem Beobachter von Bogenspektren geläufige Tatsache, daß schwache Metallinien, welchen an sich (primär) nicht große Homogenität eigen ist — z. B. die Linien der III. Nebenserie des Na im Bogen — durch Vermehrung der Menge des Metalldampfes im Bogen nicht viel besser zum Vorschein kommen, da sie alsdann nur mehr der Verbreiterung und Verwaschung (sekundärer Inhomogenität) verfallen; umgekehrt sieht man sogar primär sehr inhomogene Emissionen — z. B. die H und K der Sonne entsprechenden Ca-Linien im Bogen — als Linien von großer Schärfe dann erscheinen, wenn ihre Zentren nur spurenweise im Bogen vorhanden sind.

wie dies in besonderen Fällen bereits von Gouy gezeigt worden ist.[1]) Dieses Endresultat wird daher immer dann zu erwarten sein, wenn eine reichlich mit Materie erfüllte emittierende Schicht von nicht allzugeringer Dicke auch die Emissionszentren selber in großer Konzentration enthält. Dies trifft in der Tat unter den von uns beobachteten Medien in höchsten Maße zu bei den glühend flüssigen Salzperlen, so daß die daselbst beobachtete Emission kontinuierlichen Grundes, ohne jede Spur von Linien, den angestellten Überlegungen sehr wohl entspricht.

Feste Metalle. — 53. Als Anhäufungen von positiv geladenen Metallatomen[2]), vermischt mit den ihnen fehlenden freigewordenen, negativen Elementarquanten, erscheinen auch die festen Metalle.[3]) Hiernach und nach unseren vorher gegangenen Resultaten wäre eine gewisse Übereinstimmung zu erwarten zwischen der selektiven Absorption der festen Metalle und der Emission ihrer Dämpfe. Es müßte das feste Metall jedenfalls undurchlässig sein für diejenigen Wellenlängen, welche zu den Nebenserien seines Emissionsspektrums gehören, und zwar wäre, da die Inhomogenitäten, primär und sekundär (51), im festen Metall mindestens so groß zu erwarten sind, wie im geschmolzenen Salz, an Stelle der Nebenserienlinien deren Verbreiterungsresultat, der kontinuierliche Grund als Absorptionsgebiet zu erwarten. Durchlässigkeit könnte erst dort beginnen, wo die Nebenserien enden, gegen Violett zu also hinter den Kanten derselben. Es fehlen indessen bei den Alkalimetallen — den einzigen Metallen, deren Emissionsspektren zurzeit genügend interpretiert sind — die zur Prüfung jener Folgerungen nötigen Absorptionsmessungen[4]) und ebenso

1) M. Gouy, l. c. Seine Versuche betreffen beispielsweise auch den Effekt des Hintereinanderstellens mehrerer Na-haltiger Bunsenflammen sowie die künstliche Hervorbringung dieses Effektes durch Spiegelung.

2) In bezug auf die große Wahrscheinlichkeit der Einatomigkeit der festen Metalle nach dem Gesetze von Dulong und Petit vgl. F. Richarz, Wied. Ann. 48. p. 708. 1893.

3) Diese in der letzten Zeit von mehreren Seiten bearbeitete Anschauung hat den besonders bei festen, metallischen Körpern bestehenden Zusammenhang zwischen Wärme- und Elektrizitätsleitungsfähigkeit zur erfahrungsmäßigen Grundlage. Vgl. auch 65—67 und die zugehörigen Fußnoten.

4) Die vorhandenen Absorptionsmessungen beziehen sich auf Au Pt und dergleichen Elemente mit zurzeit noch zu komplizierten Emissions

wenig reicht die Kenntnis der an Stelle der Absorption heranzuziehenden selektiven Reflexion, oder der Brechungsexponenten dieser Metalle dazu aus.[1])

54. Außer den den Nebenserien entsprechenden Eigenschwingungsdauern gehören den positiv geladenen Metallatomen sehr wahrscheinlich auch noch andere Eigenschwingungsdauern zu, wenn dieselben auch in Flammen und Bogen nicht erregbar sind. Solche besondere Eigenschwingungsdauern werden angezeigt durch die zahlreichen, außer allen Serien liegenden Emissionslinien, welche nach Hrn. Schumanns Untersuchungen[2]) wohl alle Elemente, besonders auch der sonst spektral so einfache Wasserstoff, im äußersten Ultraviolett in ihren Funken- oder Glimmlichtspektren[3]) zeigen. Durch Hrn. Eders Arbeiten ist auch bei Na und K im ultravioletten Funkenspektrum eine große Zahl teilweise dichtgedrängter,

spektren. Am ehesten ist es vielleicht gestattet, Ag als meist einwertiges Metall heranzuziehen. Es findet sich bei demselben die Stelle auffallend großer Durchlässigkeit im Ultraviolett in der Tat, wie es dem Obigen entspräche, dicht hinter der Kante seiner bekannten Emissionsserien. Die Stelle der Durchlässigkeit ist von den Herren Hagen und Rubens (Ann. d. Phys. 8. p. 432. 1902) bei $\lambda = 320$ gemessen; die Serienkante wird von den Herren Kayser und Runge (vgl. die graphische Darstellung im Handb. d. Spektroskopie, Bd. II) auf etwa $\lambda = 326$ gesetzt.

1) Bei Na-Metall ist der Brechungsexponent meines Wissens auch nur für *D*-Licht bekannt. Er ist sehr klein (0,0045; P. Drude, Wied. Ann. 64. p. 160. 1898); dies bedeutet nach Helmholtz' Dispersionstheorie und unserer Auffassung von den Emissionszentren, daß im festen Natrium stets eine sehr merkliche Zahl von Atomen im elektrisch neutralen Zustand sich findet, was allerdings zutreffen kann, da steter Wechsel von Rückgang und Neuausstrahlung der freien Quanten anzunehmen ist.

2) V. Schumann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 102. 2. p. 415 u. 625. 1893.

3) Es ist besonders bemerkenswert, daß diese besonderen, den Außerserienlinien entsprechenden Eigenschwingungen der Atome thermisch nicht erregbar sind, denn die Linien fehlen im Flammen- und Bogenspektrum; sie erscheinen nur bei Zuhilfenahme hoher elektrischer Spannung, was anzuzeigen scheint, daß Durchquerung der Atome von Quanten das Mittel zur Erregung dieser ihrer Außerserienschwingungen ist. Solche Durchquerungen verlangen zu einiger Häufigkeit ihres Eintretens Quantengeschwindigkeiten über 100 Volt, denn erst über dieser Geschwindigkeit wird der absorbierende Querschnitt merklich kleiner als der gastheoretische Querschnitt des Atoms (vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. Tabb. XXXVI und XXXVII p. 732 u. 741. 1903).

außer allen Serien liegender Linien aufgefunden worden.[1]) Daß die so sich verratenden, außer den Serien liegenden, meist sehr schnellen, ultravioletten Eigenschwingungsdauern der Metallatome auch in der Absorption der festen Metalle zur Geltung kommen, ist besonders dadurch wahrscheinlich, daß diese Metalle der Hertz-Hallwachsschen lichtelektrischen Wirkung zugänglich sind, welche bekanntlich besondere Absorptionsfähigkeit im Ultraviolett verlangt.[2]) Es entspricht der Lage der Außerserienlinien des Funkenspektrums bei K und Na, daß die lichtelektrische Empfindlichkeit bei ersterem Metall weiter ins sichtbare Gebiet reicht als bei letzterem[3]), denn die Außerserienlinien reichen bei K dicht gedrängt bis in Nähe von F, bei Na nur bis in die Nähe von H.[4])

55. Ebenfalls als mitwirkend sind bei der Absorption in festen Metallen zu erwarten die Eigenschwingungsdauern vorhandener elektrisch neutraler Atome, sowie die mehratomiger Molekularkomplexe.

B) Über die Entstehung der Emissionszentren in Flammen und Bogen.

56. Elektrolytische Dissoziation in Flammen betrachten wir als ausgeschlossen; denn wir haben zwar positiv geladene Träger in denselben gefunden aber nichts von einem negativen, materiellen Ion.[5]) Die freien Metallatome, welche

1) J. M. Eder u. E. Valenta, l. c. p. 109 (Sitzungsber. d. k. Akad. zu Wien vom 7. Juni 1894).

2) Die bei der lichtelektrischen Wirkung ausgeworfenen Quanten wären dann dieselben, welchen im Atom jene den Außerserienlinien entsprechenden Eigenschwingungsdauern zugehören. Diese Quanten sind nach unserer Auffassung über die Emissionszentren der Serien (44—47) nicht identisch mit den Valenzquanten der Atome; sie scheinen wesentlicher zum inneren Aufbau des Atomes zu gehören, als jene.

3) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 43. p. 225. 1891.

4) J. M. Eder u. E. Valenta, l. c.

5) l. c. 1902. — Auch bei kalten, elektrisch leitenden Gasen, wo negative materielle Träger sich finden, habe ich in einem Falle ziemlich allgemeiner Art zeigen können (Ann. d. Phys. 12. p. 474 u. . uf. 486. 1903), daß diese Träger nicht auf dem Wege elektrolytischer Dissoziation entstehen, sondern daß sie das Resultat der Anlagerung freigewordener (durch sekundäre Kathodenstrahlung aus Atomen entwichener) Quanten an elektrisch neutrale Gasmoleküle sind, wonach es auch erklärlich ist,

durch die Spektren in der alkalisalzhaltigen Flamme oder im elektrischen Bogen als vorhanden angezeigt sind, sehen wir daher als das Resultat chemischer Reduktion des eingeführten Salzes durch den vorhandenen Kohlenstoff oder Wasserstoff an[1]), wobei Mitwirkung thermischer Dissoziation nicht ausgeschossen ist.[2])

---

daß sie der Definition elektrolytischer Anionen (vgl. die Note über Definitionen in der Einleitung) im allgemeinen nicht genügen. Man findet danach die heute, wie es scheint, ziemlich allgemein beliebte Annahme elektrolytischer Dissoziation in elektrisch leitenden Gasen in Fällen, wo es möglich war, genauer zuzusehen, durchaus nicht bestätigt. Die einzige, mir bekannt gewordene Beobachtung, welche überhaupt in bestimmter Weise zugunsten der Annahme zu sprechen scheint, wird von Hrn. H. A. Wilson mitgeteilt (Brit. Ass. Rep. 1901. p. 547). Er erhitzte Luft, welche mit zersprühten Alkalisalzlösungen versetzt war in einem Platingefäße mit Hilfe von Gasflammen und fand die Intensität des Sättigungsstromes durch diese Luft proportional der eingeführten Grammäquivalentzahl des Salzes. Dieses Resultat kann jedoch ganz ohne elektrolytische Dissoziation, d. i. ohne Spaltung der Salzmoleküle in elektrolytische Ionen eingetreten sein, wenn Wasserstoffgas aus den Heizflammen durch das glühende Platin gedrungen ist und in der untersuchten Luft eine Flamme gebildet hat. Es würden in solcher Flamme durch Reduktion oder thermische Dissoziation der Salzmoleküle elektrisch neutrale Metallatome frei werden, welche dann ihrerseits je ein Quant verlieren. Dieser letztere Vorgang spielt sich nach unserer Auffassung (57) in jeder Salzflamme ab, welche neben der Hauptserie die I. Nebenserie merklich, die II. nicht merklich emittiert (vgl. 43). — Als nachgewiesen kann daher elektrolytische Dissoziation nur gelten in flüssigen und festen Elektrolyten. Es sind dies auch die einzigen Fälle, in welchen quantitativ nach Faradays Gesetz verlaufende Elektrolyse wirklich eintritt, während die Bemühungen, dies auch für die Gase zu zeigen, bisher immer nur vergeblich waren.

1) Die Reduktion dürfte bereits an der Oberfläche des in die Flamme eingeführten, flüssigen Salzes vor sich gehen; vgl. das Verhalten der Salzperlen in den verschiedenen Flammenräumen (7).

2) Bildung freien Metalles durch reine thermische Dissoziation von Alkalidämpfen scheint bisher in keinem Falle nachgewiesen zu sein, wobei allerdings die benutzten Temperaturen immer weit unter den in Flammen molekülweise als vorkommend anzunehmenden Temperaturen geblieben sind. Es sei daher hier, als ganz auf thermische Dissoziation deutend, die Beobachtung erwähnt, daß wasserfreies Kochsalz eine Schwefelkohlenstoffflamme gelb färbt. — Der Zerfall von Sauerstoffsalzen der Alkalien zu Oxyd und Säureanhydrid in der Bunsenflamme ist durch einfache Beobachtungen nachweisbar. Bringt man beispielsweise eine Lithiumboratperle in die Bunsenflamme, so sieht man in der Mitte des von ihr aufsteigenden, breiten roten Dampfstreifens einen schmalen,

57. Daß die so in der Flamme freigewordenen Metal atome abwechselnd in positiv geladenen und wieder in u elektrischen Zustand geraten, durch Abgabe und Wiede aufnahme negativer Elementarquanten, haben wir bereits na früheren Beobachtungen über die elektrische Wanderung d Metalldämpfe angenommen[1]), und wir werden es bestäti finden (61).

58. Danach sind es folgende drei Zustände, welche e Metallatom in der Flamme im allgemeinen abwechslungswei durchläuft: 1. der chemisch gebundene Zustand in eine Molekül, z. B. von Chlorid, Oxyd, 2. der freie und elektris neutrale Zustand, 3. der freie und positiv geladene Zustan

59. Daß der chemisch gebundene Zustand im allgemein merklich vertreten ist, geht beispielsweise im Falle von Na in der Bunsenflamme hervor aus Gouys Resultat, wonach d Verdoppelung der Kochsalzzufuhr die D-Helligkeit der Flamm weniger steigert, als einer Verdoppelung der Zahl der Emissionszentren (in unserer Auffassung der elektrisch neutrale freien Na-Atome) entspräche.[2])

---

grünen Streifen sich abheben. Offenbar haben sich die Produkte d Dissoziation — Lithiumoxyd, bez. daraus reduziertes Li, und Borsäu (B_2O_3) — bei der beträchtlichen Verschiedenheit ihrer Molekulargewich durch Diffusion getrennt, wie auch Metalle verschiedenen Atomgewicht — beispielsweise Na und Li — in derselben Weise deutlich in d Flamme sich trennen.

1) l. c. 1902. p. 648 u. f. (Über die Voraussetzung, daß es si überhaupt um Atome handele, nicht um Komplexe von solchen, vgl. d Fußnote in der Einleitung). — Die gleiche Annahme nur zeitweilig Ladung ist seither auch für die Moleküle bez. Atome der Kanalstrahl vorgeschlagen worden, und zwar zur Vermeidung der gleichen Wid sprüche — Komplexe sehr vieler Atome, oder Bruchteile von Element quanten der Elektrizität —, welche sich l. c. zuerst in Flammen fand In der Tat scheint der beständige elektrische Zustandswechsel, welch wir hier für die Metallatome in Flammen annehmen, auch in der Glim entladung statt zu haben. Unmittelbar sichtbar wird er nach unse Auffassung in einer von Hrn. Warburg mitgeteilten Beobachtung (Wie Ann. 40. p. 5. 1890), daß in eine Geisslersche Röhre eingeführtes N Metall gelbleuchtende Dämpfe bilde, welche nach der Kathode h wandern. Das gelbe Leuchten bedeutet in unserer Auffassung elektris neutralen Zustand der Na-Atome (41, 42), das Wandern positiv geladen Zustand derselben Atome.

2) Nämlich im Verhältnis 1 : 1,34 statt 1 : 1,43 (M. Gouy, l. c.), w für den betreffenden Fall allerdings anzeigt, daß nur ein geringer Bruc

Im Falle von Kupferchlorür, Baryumchlorid in der Bunsenflamme wird das Vorhandensein ganzer Salzmoleküle besonders im kälteren Flammensaum durch die besonderen Emissionen ersichtlich, welche diesen Molekülen im sichtbaren Gebiet zugehören.[1])

Führt man einer metallhaltigen Flamme steigende Mengen von Chlor zu, so muß der chemisch gebundene Zustand der Metallatome, in Gestalt von Chloridmolekülen, an Häufigkeit zunehmen, denn es wächst die Häufigkeit des Zusammentreffens freier Metallatome mit Chloratomen. Dem entspricht die Entleuchtung der Alkalisalzflammen und ebenso, nach dem Vorhergehenden, die Nichtentleuchtung einer Kupferflamme durch Salzsäure oder Chloroform.[2])

---

teil des eingeführten Natriums im gebundenen Zustand bleibt. — Daß, wie angenommen, die Dämpfe unreduzierten Kochsalzes, sowie unreduzierter Alkalisalze überhaupt, keine sichtbare Emission zeigen, geht aus Hrn. E. Pringsheims Versuchen hervor (Wied. Ann. **45.** p. 428. 1892 u. **49.** p. 345. 1893).

1) Für den Fall von CuCl wohl einwandfrei nachgewiesen von A. Smithell, Phil. Mag. (5) **37.** p. 245. 1894.

2) Bei teilweiser Entleuchtung einer Na-Flamme durch Cl bemerkt man, daß in ihrem Spektrum die *D*-Linie relativ mehr verdunkelt ist, als das Blau des kontinuierlichen Grundes, und ebendieselbe Wirkung, wie Cl, hat nach Gouy (l. c.) auch vermehrte O-Zufuhr zu einer Na-Flamme. Man kann dies dahin deuten, daß es die elektrisch neutralen Na-Atome (41) sind, welche durch Cl oder O in der Flamme chemisch gebunden werden, was damit übereinstimmt, daß die Atome dieser Metalloide ebenfalls elektrisch neutral, nicht als Anionen (56), in der Flamme vorhanden sind.

Die frühere Beobachtung (P. Lenard, l. c. 1902. p. 644 u. f.), daß Cl-Gehalt die elektrische Wanderung von Na-Dampf im Flammenmantel verstärke, läßt auf positive Ladung der NaCl-Moleküle daselbst schließen, d. i. auf Abgabe negativer Quanten aus ihnen. Diese Wirkung, positive Ladung im Flammenmantel anzunehmen, trifft nach den sonst (l. c.) beobachteten Wanderungserscheinungen auch eine Reihe anderer Moleküle sehr verschiedener Art, auch Molekülanhäufungen, z. B. Kohlepartikel (welche auch im elektrischen Bogen bekanntlich nach der negativen Seite hin wandern); sie fehlt aber beispielsweise (fast oder ganz) bei den Borsäuremolekülen (vgl. 60), ist also nicht allgemeine Eigenschaft aller Stoffe. — Daß durch diese Bemerkungen der für alle unsere Entwickelungen wichtige Schluß auf (intermittierende) positive Ladung der freien Alkalimetallatome nicht beeinträchtigt wird, entnehme ich daraus, daß die Wanderung leuchtender Alkalimetalldämpfe nach der

60. Ein Fall, in welchem der chemisch gebundene Zustand fast allein vertreten ist, ist der von Borsäure in der Bunsenflamme. Das grüne Leuchten derselben ist den Borsäuremolekülen zuzuschreiben; Linien des elementaren Bors treten im Spektrum dieses Leuchtens nicht hervor.[1]) Dies ist in Übereinstimmung mit unserer Auffassung; denn nach gewöhnlicher chemischer Erfahrung ist Bor durch Kohlenstoff oder Wasserstoff nicht oder kaum reduzierbar. Auch die äußerst geringfügige elektrische Wanderung des grünen Dampfes (vgl. l. c. 1902 p. 648) stimmt damit, denn sie zeigt an, daß der positiv geladene Zustand — welcher den reduzierten, unelektrischen, zur Vorbedingung hätte — hier nur äußerst wenig vertreten ist.

Enthält die Borsäureperle K, Na, oder Li, so findet man die elektrische Wanderung bedeutend verstärkt, und zwar sind es die grünen Borsäuredämpfe selbst, welche nun verstärkt wandern, nicht etwa die ihnen beigemischten Alkalimetalldämpfe[2]), wovon man sich überzeugt, wenn man die Metalldämpfe durch geeignete absorbierende Medien dem Auge verdeckt.[3]) Diese Wirkung der genannten Metalle ist in Über-

---

negativen Seite hin in genügend heißen Teilen der Flamme niemals fehlte, gleichgiltig welches Salz benutzt wurde, und daß sie im besonderen auch in der sehr heißen Wasserstoffflamme (l. c. p. 643) und auch im Inneren des elektrischen Bogens zu beobachten war (34—37), wo man gebundenen Zustand der Metallatome schwerlich wird annehmen können.

1) Vgl. J. M. Eder u. E. Valenta, l. c. p. 82 u. 95. (Sitzungsber. d. k. Akad. der Wissensch. zu Wien vom 13. April u. 6. Juli 1893).

2) Vgl. die Fußnote über die thermische Dissoziation zu 56.

3) Auch in anderen Fällen zeigt es sich, daß beim gleichzeitigen Vorhandensein mehrerer Stoffe in der Flamme, welche einzeln sehr verschieden schnelle elektrische Wanderung zeigen, ein Ausgleich der Wanderungsgeschwindigkeiten statthat. So wächst z. B. die Neigung des roten Dampfstreifens einer Li_2CO_3-Perle in der Bunsenflamme, wenn gleichzeitig das schneller wandernde Na in der Perle vorhanden ist. Es ist dies in Übereinstimmung mit unseren Vorstellungen, nach welchen die Na-Dämpfe deshalb schneller wandern als Li-Dämpfe, weil die Na-Atome leichter negative Quanten verlieren als Li-Atome, was aber damit zusammentrifft, daß Na reduzierend wirkt auf Li-Verbindungen. Die Menge des freien Li aus der Perle und damit auch die Menge der positiv geladenen Li-Atome in der Flamme muß daher zunehmen, wenn Na zugegen ist, wie es in Gestalt der vermehrten Wanderungsgeschwindigkeit auch beobachtet wurde. Um diese Wirkung auszuüben, darf die Menge des Na in der Perle nicht verschwindend klein sein im Verhältnis zu der

einstimmung mit der Auffassung, daß die Wanderung freien Boratomen zukomme, denn K, Na, Li, welche durch Reduktion in der Flamme in freien Zustand gesetzt werden, sind ihrerseits als gute Reduktionsmittel der Borsäure bekannt.[1])

61. Daß der 2. und 3. der oben genannten Zustände, nämlich der elektrisch neutrale und der positiv geladene, in fortwährender Abwechselung dieselben Metallatome betreffen, wie wir angenommen haben (57), wird völlig bestätigt durch die Tatsache, daß die Emissionszentren der Hauptserie und die des kontinuierlichen Grundes in einer Flamme durch elektrische Kräfte räumlich nicht voneinander zu trennen sind. Betrachtet man beispielsweise eine Bunsenflamme mit Na-Perle im elektrischen Felde, so sieht man keinerlei Sonderung von Gelb und Blau[2]) am Rande des Dampfstreifens. Man kann auch abwechselnd durch ein *D*-durchlässiges und durch ein blauviolettdurchlässiges Medium beobachten und sieht dann abwechselnd einen gelben und einen blauen Dampfstreifen — die Emissionszentren der Hauptserie und des kontinuierlichen Grundes — von der Perle aufsteigen, beide aber in genau der gleichen Schiefe gegen die negative Platte hin geneigt.

62. Die Häufigkeit des positiv geladenen Zustandes von Li-Atomen im äußeren Mantel der Bunsenflamme, im Vergleich zu der der anderen Zustände — von welchen der gebundene hier verhältnismäßig selten sein dürfte (vgl. die Note zu 59) —, kann angenähert gegeben werden als das Verhältnis der beobachteten Wanderungsgeschwindigkeit der roten Li-Dämpfe,

---

des Li. Dem entspricht es, daß bei sehr wenig Na, beispielsweise wenn es nur als geringe Verunreinigung im Li_2CO_3 vorhanden ist, die Beeinflussung fehlt. Man sieht dann den roten Li-Dampfstreifen mit nur der schwachen Neigung gegen die negative Seite hin aufsteigen, welche reinen Li-Dämpfen zukommt, während mitten in ihm der matte und schmale Na-Dampfstreifen mit der dem Na zugehörigen stärkeren Neigung sichtbar ist.

1) Ist diese Auffassung richtig, so muß mit der verstärkten Wanderung auch das Auftreten der Linien des elementaren Bors in der Flamme verbunden sein. Da die stärksten dieser Linien im Ultraviolett liegen, steht die Beobachtung noch aus.

2) Gelb der Hauptserie, Blau dem kontinuierlichen Grunde entsprechend. Vgl. 20.

0,08 $\frac{\text{cm}}{\text{sek}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ (l. c. 1902, p. 647), zu der für Träger von Atomgröße und ein Elementarquantum Ladung in Stickstoff von 2000° C. berechneten Geschwindigkeit, 2,3 $\frac{\text{cm}}{\text{sek}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ [1]), also zu etwa $^1/_{30}$. D. h.: $^1/_{30}$ der Zeit seines Verweilens im Flammenmantel fehlt dem Li-Atom ein negatives Elementarquantum und es emittiert dementsprechend die I. Nebenserie bez. den kontinuierlichen Grund; die übrigen $^{29}/_{30}$ der Zeit ist es elektrisch neutral und emittiert die Hauptserie, bez. findet sich in elektrisch neutralem, chemisch gebundenem Zustand ohne sichtbare Emission. Oder auch: $^1/_{30}$ der Zahl der gleichzeitig im Mantel der Bunsenflamme vorhandenen Li-Atome ist positiv geladen, der Rest neutral.

Bei den schneller wandernd gefundenen Metallen Na, K, Rb (vgl. l. c. 1902, p. 648), ist jener Bruchteil größer (vgl. 47).

Emissivität; Nähewirkung. — 63. Es bleibt noch der Übergang der Metallatome aus dem elektrisch neutralen in den positiv geladenen Zustand näher zu betrachten, ein Vorgang, welcher nach unserer Auffassung (57) stets von neuem an denselben Metallatomen im Flammenmantel sich wieder abspielt, wenn er rückgängig geworden ist, wenn nämlich die positive Ladung des Atoms durch Aufnahme von Elementarquanten aus der Umhebung neutralisiert worden ist.

64. Um diesen Vorgang, welcher nicht nur in Flammen und Bogen eine Rolle spielt (65), im folgenden kurz bezeichnen zu können, nenne ich ein Atom oder auch ein Molekül, welches aus Anlaß äußerer Einwirkung irgendwelcher Art freie negative Elementarquanten von sich gibt, emissiv.[2])

65. Bekannte und zu einiger Befriedigung untersuchte Fälle von Emissivität sind die sekundäre Kathodenstrahlung, d. i. Emissivität von Atomen infolge ihres Durchquertwerdens

---

1) Vgl. l. c. 1902 p. 648. Es ist hier gesetzt ein Elementarquantum $\varepsilon = 3{,}3 \cdot 10^{-10}$ C.G.S. statisch und der Atomdurchmesser $s = 0{,}88 \cdot 10^{-6}$ mm.

2) Die Emissivität ist danach keine dauernde Eigenschaft des Atoms; sie besteht nur so lange, als jene äußere Einwirkung besteht. Im Gegensatz dazu steht die Radioaktivität, wenn man die Anwendung dieser Bezeichnung einschränkt auf Fälle, in welchen man Anlaß hat, anzunehmen, daß die Emission der Quanten ohne äußere Beeinflussung des Atoms stattfindet, wie beispielsweise bei den Atomen des Radiums.

von Kathodenstrahlquanten[1]), und die lichtelektrische Wirkung, d. i. Emissivität von Atomen infolge innerer Erschütterung durch Lichtwellen.[2])

Der Fall der Metallatome in Flammen hat mit dem zweitgenannten dieser Fälle insofern Analogie, als in Flammen, sowie in heißen Gasen überhaupt, innere Erschütterung der Atome bei deren Zusammenstößen infolge der Wärmebewegung angenommen werden kann.[3])

66. Es ist aber hier auch eine andere Auffassung möglich, welche durch das Verhalten der Metallatome im festen

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. **12.** p. 474 u. ff. 1903; **15.** p. 485. 1904.

2) P. Lenard, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **108.** IIa. p. 1649. 1899; Ann. d. Phys. **8.** p. 169 u. f. 1902. Daß auch die Volumenwirkung des ultravioletten Lichtes auf Gase in gleicher Weise aufgefasst werden kann, habe ich bereits bei früherer Gelegenheit bemerkt (Ann. d. Phys. **15.** p. 486. 1904).

3) Die Annahme, daß molekulare (Wärme-) Bewegung übergehen könne in dynamidale Bewegung (Bewegung des Atominneren) gewisser Art, und umgekehrt, erscheint durch mancherlei Erfahrung gegeben. Man bedarf ihrer z. B., um das Leuchten heißer Körper — die Temperaturstrahlung — verstehen zu können. Sie scheint außerdem erforderlich zu sein, wenn man die neuere Auffassung über metallische Elektrizitätsleitung und Wärmeleitung (53) außer Widerspruch halten will mit der an Kathodenstrahlen gesammelten Erfahrung. Der zwischen Elektrizitäts- und Wärmeleitungsfähigkeit erfahrungsmäßig bestehende Zusammenhang fordert nämlich in jener Auffassung die Annahme, daß die mittlere Geschwindigkeit der freien Quanten im Inneren eines Metalles mit steigender Temperatur steige. Da nun — wie nach den Absorptionsbeobachtungen bei Kathodenstrahlen nicht zu bezweifeln ist (vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. **12.** p. 714. 1903) — diese Quanten fortwährend von Atomen absorbiert und wieder neu emittiert werden, muß die Geschwindigkeit dieser Neuemission mit steigender Temperatur steigend angenommen werden (vgl. aber auch 66, 67). Die gewöhnliche Auffassung ist allerdings eine andere: Man nimmt Zusammenstöße der freien Quanten mit den Atomen an und behandelt diese gaskinetisch. Daß dies nach den Absorptionsbeobachtungen an Kathodenstrahlen — bei welchen eben die Wirkung solcher Zusammenstöße zum Studium kommt — nicht zutreffend erscheine, habe ich bereits früher bemerkt (P. Lenard, Ann. d. Phys. **12.** p. 440 Fußnote 8, 1903). Als für die gaskinetische Auffassung sprechend, und zwar quantitativ, findet man in neueren Experimentaluntersuchungen die Behauptung, daß genügend heiße Körper Kathodenstrahlen ins Vakuum emittieren. Es verdient aber hervorgehoben zu werden, daß diese Behauptung noch des Beweises durch Versuche harrt, welche im äußersten Vakuum auszuführen wären.

Aggregatzustand nahegelegt wird, wo dieselben ebenfalls emissi erscheinen, indem nach der früher (53) bereits berührten Au fassung über die Elektrizitätsleitung in Metallen stets frei Elementarquanten in ihnen vorhanden sind, also auch vo ihren Atomen immer wieder von neuem abgegeben werde müssen, wenn Rückgang stattgefunden hat. Es kann nun b festen Metallen die Emissivität nicht als Erschütterungswirkun durch die Wärmebewegung aufgefaßt werden, denn sie e scheint bei höherer Temperatur nicht vermehrt, sondern n vermindert: die elektrische Leitfähigkeit der Metalle nimm ab mit steigender Temperatur. Diese Leitfähigkeit, und danac geurteilt die Emissivität, erscheint in erster Annäherung dur den gegenseitigen Abstand der Atome im Metall beding denn sowohl Kälte als Druck vermehren die Leitfähigkeit d Metalle, und zwar ist in beiden Fällen in erster Annäherun die eintretende Volumverminderung maßgebend für die Wirkun so daß gleiche Volumverminderung, ob durch Kälte oder dur Druck bewirkt, nahe gleichen Zuwachs der Leitfähigkeit z Folge hat.[1]) Hiernach erscheint die Emissivität der Metallatom im festen Aggregatzustand durch ihren gegenseitigen Abstan bedingt: als Nähewirkung, wie wir kurz sagen werden.[2])

67. Wir definieren dabei Nähewirkung als die bei große gegenseitiger Nähe zweier Atome stattfindende Wirkung des In einandergreifens der elektrischen Felder der beiden Atome. Da die elektrischen Felder der Atome zum Teil außerordentlich Intensitäten aufweisen, haben ihre Wirkungen auf langsam Kathodenstrahlen deutlich gezeigt.[3]) Es kann als solche Nähe

1) Vgl. die Messungen von S. Lussana, Nuovo Cimento (4) 1(Agosto 1899, woselbst auch die früheren Untersuchungen von O. Chwol son, C. Barus Berücksichtigung finden.

2) Daß in tiefsten Temperaturen (flüssiger Wasserstoff) die Le fähigkeit nicht ins Unbegrenzte wächst, sondern einem Grenzwert z zustreben scheint, würde in unserer Auffassung der Tatsache en sprechen, daß auch die Dichte des Metalles einem Grenzwert zustrebe muß. — Die hier geäußerte Anschauung über den Temperatureinfluß a die Leitfähigkeit weicht von der sonst durchgeführten ab, welche jedoc zu einem völlig befriedigenden Anschluß an die Erfahrung auch noc nicht geführt hat.

3) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 115, 117. 1903. Elektris geladene Atome oder Moleküle — positive oder negative Träger -

ıntreißung und bleibender Austritt von Elementar-
ıs einem der Atome stattfinden — das ist Emissivität
ewirkung[1]) —, wobei die Anfangsgeschwindigkeit des
Funktion des Abstandes der Atome sein kann.[2])

ıaß die Emissivität der Metallatome auch in Flammen
ogen Nähewirkung sei, ist deshalb nicht unwahr-
weil angenommen werden kann, daß Gasmoleküle
Zusammenstößen infolge der Wärmebewegung um
Nähe erreichen, je größer ihre Geschwindigkeiten
je heißer das Gas ist.[3])

ı beiden Fällen, als Nähewirkung und auch als Er-
gswirkung betrachtet, ist die Emissivität der Metall-
Flammen nach dem Vorhergehenden (65—68) ab-
erwarten von der Geschwindigkeit und von der Art
ıanderwirkenden Atome, d. i. von der Temperatur
der chemischen Beschaffenheit der Flammengase.
ıt die Erfahrung auch in Übereinstimmung:

)ie chemische Beschaffenheit der Gase ist in jeder
wo mit der umgebenden Luft chemisch sich um-
ɬase in dieselbe ausströmen und dabei durch Diffusion
ɜich mischen — was auch für die Flammen des
ɔn Bogens zutrifft —, schichtenweise verschieden.
ınden wir aber auch die Lichtemission und also,
gewonnenen Vorstellungen über die Emissions-

—

allgemeinen ausgedehntere äußere Kraftfelder haben, als
eutrale Atome oder Moleküle; es ist daher auch zu erwarten,
ɔnders starker Nähewirkung fähig seien. Die Erfahrung ent-
. Es kann beispielsweise der Austritt von Kathodenstrahlen
thode einer Entladungsröhre, welcher unzweifelhaft Wechsel-
s Gasrestes und des Kathodenmetalles ist, als Emissivität der
ı der Kathode durch Nähewirkung der aus dem Gas heran-
ɔositiven Träger aufgefaßt werden.

ch alle chemische Wirkung, d. i. Umgruppierung der Atome
lolekülen, ist Nähewirkung in unserem Sinne.

ı hier zugrunde liegenden Vorstellungen über die Struktur der
effend vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 735 u. ff. 1903.
se Annahme kann sich in gewissem Sinne auf die durch
ssungen in Gasen gefundene Tatsache stützen, daß die
ssumme der Moleküle mit steigender Temperatur des Gases
ımt.

zentren, auch die Emissivität schichtenweise verschieden nach den einzelnen Flammenräumen, bez. Mänteln.

71. Was die Temperatur anlangt, so trifft deren schichtenweise Verschiedenheit in der Bunsenflamme augenscheinlich ebenfalls zu[1]), und zwar ganz in der zu erwartenden Weise. Im Saume der Flamme, dem unzweifelhaft kältesten ihrer überhaupt leuchtenden Teile, fehlt die Emissivität, denn wir fanden dort nur die Hauptserie (32), also nur elektrisch neutrale Metallatome. Im heißesten Teil dagegen, dem äußeren Mantel, fanden wir die stärkste Emission der Nebenserien und des kontinuierlichen Grundes, entsprechend stärkster Emissivität der Metallatome.

Dem entspricht es auch völlig, daß die relativ kalte Alkoholflamme keine Nebenserien (33), also keine Emissivität, die besonders heiße Knallgasflamme besonders vergrößerte Intensität der Nebenserien und des kontinuierlichen Grundes (19), also verstärkte Emissivität der Metallatome in ihr zeigte.

72. Von der Temperaturverteilung im elektrischen Bogen schien für die vorliegende Frage genügende Kenntnis nicht vorhanden zu sein. Versuche, welche ich deshalb angestellt habe, zeigten jedoch, daß die Temperaturverteilung im Bogen ebenso an die Gestalt seiner Flammen gebunden ist, wie die Lichtemission, was nicht vorauszusehen war. Läßt man beispielsweise die Bogenflammen durch geeignete Annäherung eines Magneten plötzlich zur Seite herausfahren gegen ein dort aufgestelltes, nicht zu dickes Stück Zinkblech, so schmelzen sie Löcher in das Blech, wie es die Stichflamme eines Lötrohres tun würde, so daß die Löcher Querschnitte der gleichzeitig durch dunkle Gläser zu beobachtenden Bogenflammen darstellen. Dies zeigt an, daß die von uns früher unterschiedenen, einander umgebenden Mäntel der Bogenflammen, welche Räume gleicher Lichtemssion waren (l. c. 1903), auch

1) Der Zusammenhang zwischen Lichtemission und Temperatur in der Bunsenflamme ist bereits von Hrn. De Watteville hervorgehoben worden (l. c.); treffen jedoch die eigenen, von den unsrigen abweichenden Angaben dieses Autors über die Emission des Flammeninneren (vgl. die Fußnoten zu 26) zu, so bliebe noch ein Widerspruch bestehen, denn das Flammeninnere, besonders der blaue Konus, ist schwerlich heißer, als der äußere Flammenmantel.

ıe ganz oder doch nahe gleicher Temperatur sind. Durch hren verschieden schwer schmelzbarer Körper in die Bogen- ıen überzeugt man sich weiter davon, daß die Temperatur Saum gegen das Innere derselben stetig zunimmt und daß eißeste Stelle der Flamme ihr Ansatzpunkt an der Kohle Hiernach wird also auch im Bogen die Hauptserie vom ıten Teile emittiert und die Nebenserien der Reihe nach eißeren und heißeren Teilen, so daß die höchste Nebenserie öchsten Temperatur gehört.[2]) In bezug auf die Emissivität sich danach auch hier die Erwartung bestätigt, daß sie ıteigender Temperatur steige, denn nach der gewonnenen ıssung über die Emissionszentren der Serien ist das Vor- ıhende dahin zu interpretieren, daß die Anzahl der von ı Metallatom durchschnittlich verlorenen Quanten wachse Null im Saume bis zu mindestens 3 bez. 4 (vgl. 43) am tzpunkte der Bogenflamme.

Kiel, den 16. Februar 1905.

---

1) Nach dieser Temperaturverteilung ist als besondere Wärmequelle der beiden Bogenflammen ihr Ansatzpunkt an der Kohle zu be- en, von welchem aus mit dem abströmenden, vergasten Kohlenstoff ärme in der Flamme sich zu verbreiten scheint. Die Ansatzpunkte n ihrerseits offenbar durch den elektrischen Strom geheizt; sie sind die engsten Stellen der Strombahn und müssen daher nach dem ıschen Gesetze die meiste Wärme empfangen.

2) Die von mir vorgeschlagene (l. c. 1903. p. 643), im vorliegenden ıließlich benutzte (43), ursprünglich auf die im Objektivspektroskop obachtenden Flammengrößen bezogene Benennung bez. Numerie- der Spektralserien erhält hierdurch eine weitergehende Bedeutung.

(Eingegangen 13. April 1905.)

2. *Über elektromotorische Kräfte und die reversibelen Wärmetönungen des elektrischen Stromkreises;*
von Arthur Szarvassi.

(Brünner Habilitationsschrift.)

Außer der irreversibelen Joule schen Wärme, die dem Quadrate der Stromstärke proportional ist, erscheinen in einem Stromkreise auch noch Wärmetönungen, die durch die erste Potenz der Stromstärke bestimmt sind und daher bei Stromumkehr ihr Zeichen ändern. Von dieser Art ist der Peltiereffekt an der Berührungsstelle zweier Metalle, die analoge Wärmeerscheinung an der Grenzfläche eines Metalles und eines Elektrolyten, der Thomsoneffekt im Temperaturgefälle eines Leiters etc. Diese Wärmetönungen stehen zweifellos ebenso wie der Jouleeffekt in Beziehung zu der elektrischen Arbeitsleistung der Kette, und diese Beziehung wird, wofern jene als umkehrbare Erscheinungen aufzufassen sind, durch die beiden Hauptsätze der Wärmetheorie vollkommen bestimmt. So liefert die Summe dieser umkehrbaren Wärmetönungen in einer galvanischen Kette die sogenannte sekundäre Wärme des Elementes, die durch Helmholtz in Zusammenhang mit dem Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft gebracht wurde. Nun finden die genannten Wärmevorgänge gerade an jenen Stellen des Stromleiters statt, wo irgend eine Eigenschaft des letzteren ein Gefälle aufweist, und wo auch die einzelnen elektromotorischen Kräfte ihren Sitz haben, aus denen sich die gesamte elektromotorische Kraft der Kette zusammensetzt. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß zwischen diesen elektromotorischen Kräften und jenen Wärmetönungen ein einfacher Zusammenhang besteht. Auch dieser ist für einzelne Fälle Gegenstand von Untersuchungen gewesen; so gehören hierher jene über den Zusammenhang zwischen Kontaktpotentialdifferenz und Peltiereffekt.

Die folgende Untersuchung verfolgt diese Frage vom Standpunkte der Thermodynamik zunächst für Thermoelemente und gelangt hier zu Resultaten, welche von der bisherigen Auffassung der thermoelektrischen Erscheinungen wesentlich abweichen. Im Anschlusse hieran werden die elektromotorischen Kräfte an der Berührungsstelle zweier Metalle behandelt, wobei sich zeigt, daß die Annahme solcher Kräfte in Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie steht. Die Übertragung dieser Untersuchungen auf elektrolytische Leiter gestattet die von Hrn. Nernst[1]) gefundenen elektromotorischen Kräfte von Konzentrationsgefällen in verdünnten Lösungen ohne spezielle Hypothesen zu berechnen.

I. Das metallische Thermoelement.

Die erste Theorie der Thermoelektrizität ist von W. Thomson[2]) gegeben worden. Er stellt zwei Gleichungen auf, welche den Zusammenhang zwischen der elektromotorischen Kraft des Thermoelementes und den von der Stromrichtung abhängigen Wärmetönungen, dem Peltier- und Thomsoneffekte, geben. Die Untersuchung ist auf die beiden Hauptsätze der Thermodynamik gegründet, aber die Art, wie die Resultate gewonnen werden, ist durchaus nicht klar zu ersehen. Ich gebe zunächst eine Ableitung dieser Gleichungen.

Die Untersuchung des Thermoelementes muß ebenso wie jene des galvanischen von den Änderungen ausgehen, welche das Element bei Stromdurchgang erfährt. Die elektrische Strömung bewirkt im Elemente gewisse Änderungen der Eigenschaften desselben, also der Variabelen, welche den Zustand des Elementes charakterisieren, und damit auch gewisser Funktionen dieser Zustandsvariabelen, nämlich der Energie und der Entropie. Erst die Kenntnis der Änderungen, welche diese zwei Funktionen bei Stromdurchgang erfahren, gestattet die Anwendung der Sätze der Thermodynamik. Der erste Hauptsatz definiert die innere Energie U eines Körpers als eine Funktion der Zustandsveränderlichen desselben, deren Vermehrung durch die dem Körper aus der Umgebung zugeführte Wärme und

1) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 4. p. 129. 1890.
2) W. Thomson, Mathem. and physical papers 1. p. 232.

die von außen aufgewendete Arbeit bestimmt ist. Er wird also dargestellt durch die Gleichung

$$q = dU + a, \tag{1}$$

in der q die dem Körper zugeführte Wärme — hier wie im folgenden in Arbeitsmaß gemessen — und a die vom Körper nach außen geleistete Arbeit darstellt. Wir nehmen nun an, eine Kette leiste elektrische Arbeit, indem wir sie z. B. einen Elektromotor treiben lassen. Hierbei kann in bekannter Weise die induzierte elektromotorische Kraft so groß gemacht werden, daß sie der elektromotorischen Kraft der Kette beinahe die Wage hält; die Stromstärke wird dadurch unendlich klein, und die Joulesche Wärme, welche dem Quadrate der Stromstärke proportional ist, verschwindet neben jenen Wirkungen, die durch die erste Potenz derselben bestimmt sind. Nach Gleichung (1) hängt dann die dem Elemente zuzuführende, von der Stromrichtung abhängige Wärme noch ab von der Änderung, welche die innere Energie des Elementes bei Stromdurchgang erfährt.

Wir nehmen nun an, daß der Zustand eines metallischen Thermoelementes bei Stromdurchgang ganz unverändert bleibt. Alle Zustandsvariabelen behalten ihren Wert, und damit auch die Funktionen derselben, so die innere Energie; es ist also $dU = 0$. Die Folge ist, daß die ganze elektrische Arbeit von zugeführter Wärme bestritten wird. In diesem Punkte verhält sich also das Thermoelement wie ein ideales Gas oder wie ein mit verdünnter Lösung beschicktes Konzentrationselement, dessen innere Energie sich ebenfalls bei Stromdurchgang nicht ändert. Die zuzuführende, der ersten Potenz der Stromstärke proportionale Wärmemenge verteilt sich nun auf den Peltier- und den Thomsoneffekt. Nennt man die der wärmeren Lötstelle von der absoluten Temperatur T_1, pro Strom- und Zeiteinheit zuzuführende Wärmemenge Π_1, die an der kälteren Lötstelle (Temperatur T_2) entwickelte Wärmemenge Π_2, bezeichnet man ferner ebenso den Thomsoneffekt bei einer Temperaturdifferenz von 1^0 in den beiden Metallen mit σ_1 und $-\sigma_2$, so erhält man für die Einheit der Stromstärke und der Zeit die elektrische Arbeit

$$E = \Pi_1 - \Pi_2 + \int_{T_2}^{T_1} (\sigma_1 - \sigma_2)\, dT,$$

oder

$$E = \int_{T_2}^{T_1} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial T} + \sigma_1 - \sigma_2 \right) dT, \tag{2}$$

wo E die elektromotorische Kraft des Thermoelementes bedeutet. Wie man sieht, hängt die Richtigkeit dieser Gleichung durchaus an der Annahme, daß die innere Energie des Thermoelementes konstant bleibt; sie ist daher für ein elektrolytisches Thermoelement im allgemeinen sicher nicht garantiert.

Ehe wir an die Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf die thermoelektrischen Erscheinungen schreiten, müssen wir noch einen Punkt klarstellen. Die Gleichung (1) hat zwei verschiedene Bedeutungen. Sie dient einerseits zur Definition der inneren Energie, andererseits zu einer Erweiterung des Begriffes der Wärmemenge. In einem Falle bezieht sich die rechte Seite der Gleichung auf einen Körper A, die linke auf einen anderen mit A in Berührung befindlichen B; man beobachtet, daß mit einer Abkühlung in B gewisse Vorgänge in A Hand in Hand gehen. Die Gleichung (1) lehrt eine Funktion U der Variabelen von A kennen, deren Vermehrung zusammen mit der etwa geleisteten Arbeit der in B verschwundenen Wärmemenge äquivalent ist. Im anderen Falle beziehen sich beide Seiten der Gleichung auf denselben Körper; man benützt die vorhin gemachten Erfahrungen und definiert als Wärmemenge alle Wirkungen, die der gewöhnlichen Blackschen Wärme äquivalent sind. Die Gleichung wird zu einer Definitionsgleichung der Wärmemenge. Die Größe q der beiden Hauptsätze der Thermodynamik bezieht sich auf diese erweiterte Definition der Wärmemenge.

Der zweite Hauptsatz geht ebenso wie der erste, von der Definition einer bestimmten Funktion der Zustandsvariabelen eines Körpers, der Entropie S, aus. Die Fundierung des zweiten Hauptsatzes auf diesen Begriff ist, soweit mir bekannt, der einzige Weg zu einer präzisen Formulierung dieses Satzes, und ist von Hrn. Planck[1]) durchgeführt worden. Die Entropie

1) M. Planck, Thermodynamik 1. Aufl. p. 80 ff.

eines Körpers wird definiert als eine bestimmte Funktion der Zustandsveränderlichen von der Art, daß

$$dS = \frac{dU + p\,dv}{T}, \tag{3}$$

wo T die absolute Temperatur, v eine andere unabhängige Veränderliche und p eine abhängige Variable bedeutet mit der Beschränkung, daß $p\,dv$ die reversibel geleistete Arbeit darstellt. Helmholtz hat die Thermodynamik erweitert für den Fall, daß n unabhängige Veränderliche $v_1, v_2 \ldots v_n$ und ebenso viele abhängige $p_1, p_2 \ldots p_n$ vorhanden sind, so daß die bei alleiniger Änderung einer Variabelen v_λ reversibel geleistete Arbeit durch $p_\lambda\,dv_\lambda$ gegeben ist.[1]) In diesem Falle wäre die Definitionsgleichung von S

$$dS = \frac{dU + \sum_1^n p_\lambda\,dv_\lambda}{T}.$$

Die Gleichung (3) stellt nicht nur eine Definition von S, sondern auch den physikalischen Satz dar, daß die rechte Seite der Gleichung stets ein vollständiges Differential sein muß. In dem Falle, daß die Arbeit a, die ein Körper leistet, durch $p\,dv$ dargestellt ist, folgt aus Gleichung (1)

$$dS = \frac{q}{T}. \tag{3a}$$

In diesem und nur in diesem Falle ist die Vermehrung der Entropie eines Körpers durch die in der Umgebung verschwundene Wärmemenge vollkommen bestimmt; hierbei ist unter q die durch den ersten Hauptsatz ermöglichte, oben angedeutete, erweiterte Fassung des Begriffes „Wärmemenge" zu verstehen.

Aus Gleichung (3a) folgt ohne weiteres die Tatsache der Erhaltung der Entropie bei reversibelen Prozessen. Denn sind S_1, T_1 Entropie und Temperatur eines Körpers A, S_2, T_2 dieselben Größen für einen Körper B, der mit A in Wärme-(Energie-)Austausch steht, also die „Umgebung" von A darstellt, so ist

$$dS_1 = \frac{q_1}{T_1},$$

1) Vgl. z. B. Die Thermodynamik chemischer Vorgänge, Ostwalds Klassiker 124.

wo q_1 die im Körper B verschwundene Wärme-(Energie-)Menge bedeutet. Ebenso ist

$$dS_2 = \frac{q_2}{T_2},$$

wenn q_2 die im Körper A verschwundene Wärmemenge ist. Nach dem ersten Hauptsatze ist aber

$$q_1 = -q_2;$$

ist also auch

$$T_1 = T_2,$$

so ist

$$dS_1 + dS_2 = 0.$$

In der Tat ist dieser Prozeß vollkommen umkehrbar. Für jeden irreversibelen Prozeß muß bekanntlich die Gesamtentropie aller beteiligten Körper steigen.

Hr. Planck hat ein Beispiel eines Prozesses gegeben, wo die Gleichung (3a) nicht angewendet werden darf[1]); es ist das Beispiel eines sich arbeitslos ausdehnenden Gases, in dem also $p\,dv$ von Null verschieden, a aber Null ist. *Das metallische Thermoelement stellt aber den merkwürdigen Fall dar, in dem aus dem entgegengesetzten Grunde die Gleichung (3a) ihre Gültigkeit verliert.* Wie oben angenommen, soll nämlich das Element bei Stromdurchgang ganz unverändert bleiben; alle Zustandsvariabelen behalten ihren Wert, daher auch die Entropie, welche eine gewisse Funktion dieser Veränderlichen ist:

$$dS = 0.$$

Trotzdem nimmt das Thermoelement Wärme aus der Umgebung auf, was einen Widerspruch gegen Gleichung (3a) bedeutet. Die Ungültigkeit dieser Gleichung kommt in diesem Falle daher, daß zwar das Thermoelement in reversibeler Weise Arbeit leistet, also a von Null verschieden ist, daß aber die entsprechende Größe $p\,dv$ Null ist, weil kein Parameter v seinen Wert ändert. Man könnte zwar einwenden, daß a in der Form dargestellt werden kann

$$a = E\,d\varepsilon,$$

wo E die elektromotorische Kraft des Elementes, $d\varepsilon$ die in einer gewissen Zeit hindurchgeströmte Elektrizitätsmenge dar-

1) M. Planck, l. c. p. 83.

stellt. Allein es wäre ganz unrichtig, ε als einen Parameter v anzunehmen und $E d\varepsilon = p dv$ zu setzen. Die Größen v und die Temperatur T sollen Zustandsvariabelen sein, d. h. Veränderliche, deren Wert in jedem Augenblick den Zustand des Systems vollkommen bestimmt, also verallgemeinerte Koordinaten. Hat man nun ein geschlossenes Thermoelement, das einen Motor treibt und zwar beispielsweise so, wie oben beschrieben, daß die induzierte elektromotorische Kraft sehr wenig unter derjenigen des Elementes gehalten wird, so leistet das Element Arbeit, ohne daß aber sein Zustand sich im geringsten ändert. Auch das elektromagnetische Feld ist quasistationär, es pendelt nur ganz wenig um einen konstanten Wert. Man hat also gar kein Mittel, $d\varepsilon$ anzugeben, als eben durch Messung der geleisteten Arbeit oder ein analoges, während doch umgekehrt ε als Koordinate den Zustand des Elementes bestimmen sollte, so daß man aus seiner Änderung die Arbeitsleistung erhält. Man darf also durchaus nicht ε als Zustandsvariabele im Sinne der Thermodynamik wählen.

Wir können demnach für das Thermoelement die Gleichung (3a) nicht ansetzen; wohl aber können wir dies für die Umgebung des Elementes, also die Wärmebehälter, tun, welche die Temperatur des Elementes konstant erhalten. Denn für diese können wir immer Körper wählen, welche Wärme nur unter Arbeitsleistung aufnehmen oder abgeben, und zwar so, daß nach Gleichung (3a) deren Entropievermehrung durch die im Thermoelement verschwundene Wärmemenge bestimmt ist. Da nun nach dem zweiten Hauptsatze die Gesamtentropie aller am Prozeß beteiligten Körper nie abnehmen kann, die des Thermoelementes aber gemäß Voraussetzung konstant bleibt, so muß für die Entropie der Wärmebehälter die Gleichung gelten

$$dS \gtrless 0 .$$

Nun geht im Thermoelement zweifellos ein irreversibler Prozeß, die Wärmeleitung, vor sich, und es ist die Frage, ob diese Erscheinung die durch den Peltier- und Thomsoneffekt verursachten Wärmetönungen einfach überdeckt, so daß die thermoelektrischen Erscheinungen für sich als reversibel zu gelten haben, oder ob diese mit der Wärmeleitung in innerem Zusammenhang stehen, so daß die letztere bei unserer Unter-

suchung mit berücksichtigt werden muß. Thomson hat die erste Voraussetzung gemacht; in diesem Falle schließt sich die Behandlung des Thermoelementes jener eines Konzentrationselementes an, wo man auch die Erscheinung der Diffusion von der Betrachtung ausschließt. Den anderen, allgemeineren Fall hat insbesondere Hr. Boltzmann einer Untersuchung unterzogen.[1]) Wir wollen zunächst den ersten Fall betrachten.

Da also die Bedingung der Umkehrbarkeit vorausgesetzt wird, gilt für die Wärmebehälter

$$dS = \sum \frac{q}{T} = 0,$$

wo q die im Thermoelement bei der Temperatur T verschwundene Wärmemenge bedeutet. Hieraus folgt:

$$\frac{\Pi_1}{T_1} - \frac{\Pi_2}{T_2} + \int_{T_2}^{T_1} \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T} dT = 0,$$

oder

$$\int_{T_2}^{T_1} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Pi}{T} \right) + \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T} \right] dT = 0,$$

oder da diese Beziehung für alle möglichen Temperaturen T_1 und T_2 statthaben soll,

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Pi}{T} \right) + \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T} = 0. \tag{4}$$

Wie aus der Ableitung ersichtlich, ist diese Gleichung nur richtig, wenn erstens die Annahme der Reversibilität der thermoelektrischen Erscheinungen, zweitens die Annahme der Konstanz der Entropie des Thermoelementes erlaubt ist. Hieraus folgt, *daß Gleichung (4) ihre Geltung verlieren kann, auch wenn die thermoelektrischen Phänomene umkehrbar sind, sobald nur die Entropie des Thermoelementes bei Stromdurchgang sich ändert*, wie dies z. B. bei elektrolytischen Thermoelementen im allgemeinen sicher eintritt.

---

1) L. Boltzmann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 96. p. 1258. 1887.

Die Gleichungen (2) und (4) sind dieselben, zu denen au Thomson gelangt ist. Durch Elimination von $\sigma_1 - \sigma_2$ a denselben erhält man die Gleichung

$$E = \int_{T_2}^{T_1} \frac{\Pi}{T} dT. \tag{5}$$

Betrachtet man hier die Temperatur T_1 der wärmeren L stelle als variabel, während man die der kälteren Lötstelle festhält, so erhält man durch Differentiation nach T_1 u Weglassung des Index 1

$$\Pi = T \frac{dE}{dT}. \tag{6}$$

Diese Gleichung ist eine Konsequenz der Gleichungen (2) und Die Gültigkeit dieser letzteren involviert daher die von (wohl aber könnte Gleichung (6) bestehen, ohne daß (2) und zu gelten brauchten.

Wir wollen nun die gemachten Aussagen an der Erfahru prüfen. Zu diesem Zwecke muß für eine bestimmte Met kombination die elektromotorische Kraft E und der Pelti effekt Π, ferner für jedes einzelne der beiden Metalle Thomsoneffekt σ als Funktion der Temperatur gemessen s Womöglich sollten die Messungen aller drei Größen an d selben Metallstücken vorgenommen sein, da bekanntlich sch ganz geringfügige Änderungen der Struktur der Metalle Änderungen ihres thermoelektrischen Verhaltens verknü sind. Nun liegen ziemlich zahlreiche Versuche über die Gr der elektromotorischen Kraft, wenige dagegen über den Pelti und Thomsoneffekt vor.

Die wertvollsten Messungen sind die von Battelli.[1]) D selbe findet, daß für eine Anzahl von Metallen der Thoms effekt sich darstellen läßt durch die Formel

$$\sigma = a T; \tag{7}$$

1) A. Battelli, Atti della R. Acc. di Torino 22. p. 48 und Atti della R. Acc. dei Lincei (4) 3. (1. Sem.), p. 212; (2. Sem.) p. 6 und 105; Physikal. Revue von Graetz 2. p. 546 u. 718. 1892.

ner ist der Peltiereffekt und die elektromotorische Kraft wisser Metallkombinationen gegeben durch die Gleichungen

$$\Pi = \frac{A}{J}(T_0 - T)T,$$

$$E = A'(T_1 - T_2)\left(T_0' - \frac{T_1 + T_2}{2}\right).$$

i diesen Gleichungen bedeuten a, A, T_0, A_0', T_0' gewisse Konanten, J das mechanische Wärmeäquivalent; alle Größen nd im C.G.S.-System gemessen. Im folgenden soll eine Wärmeıtwickelung positiv gerechnet werden; der Konstanten A geben ir ein solches Zeichen, daß Π positiv wird, und bezeichnen ırch einen Pfeil die Richtung, in welcher der Strom die ötstelle durchfließen muß, um Wärmeentwickelung hervorıbringen.[1]) Battelli fand:

		A	A'	T_0	T_0'
ei	⟶ Wismut	−2,168	−2,126	−533,5	−536,4
en	⟶ Neusilber	1,223	1,235	1904,14	1892,2
n	⟶ Kupfer	4,732	4,831	552,66	547,1
n	⟶ Aluminium	3,641	3,861	574,80	570,0
k	⟶ Zinn	−2,411	−2,423	163,15	167,3
dmium	⟶ Blei	−1,362	−1,452	51,1	64,6
k	⟶ Wismut	−6,811	−6,896	− 99,85	− 90,80

ie Temperaturgrenzen der Beobachtungen waren in den eisten Fällen 0° C. und 250° C.

Soll die Gleichung (6) gelten, so folgt aus (8) und (9), daß ann $A = A'$, $T_0 = T_0'$ sein muß. Wie die Beobachtungen lehren, nd diese Beziehungen sehr nahe erfüllt. Um nun zu unterıchen, ob auch Gleichungen (2) und (4) erfüllt sind, brauchen ir nur eine dieser Gleichungen mit den Beobachtungen zu ergleichen, da wegen des Bestehens von Gleichung (6) enteder beide oder keine von beiden gelten müssen. Zu diesem wecke führen wir die Werte an, die Battelli für den Thomsonfekt gefunden hat, indem wir die Richtung des elektrischen

1) Merkwürdigerweise sind in der mir vorliegenden Übersetzung der ıttellischen Arbeit in der „Physikalischen Revue“ alle Richtungen sch angegeben.

Stromes im betreffenden Metall gleich der des Wärmestromes nehmen und wieder eine Wärmeentwickelung positiv rechnen.

	$a \cdot 10^8$
Kadmium	3,678
Antimon	7,081
Wismut	−8,909
Neusilber	−2,560
Becquerelsches Wismut . . .	10,002

Der Thomsoneffekt in Blei ist bekanntlich sehr klein; Battelli fand, daß auch er der Formel (7) genügt, und daß er bei 53° C. die Größe $0{,}1424 \cdot 10^{-6}$, bei 108,4° C. $0{,}1636 \cdot 10^{-6}$ betrage. Hieraus folgt $a = 0{,}0433 \cdot 10^{-8}$. Wir wollen diese Beobachtungen mit Gleichung (4) vergleichen und zu diesem Zwecke festsetzen, daß die als positiv gerechnete Wärmeentwickelung an der wärmeren Lötstelle stattfinden soll; hierdurch ist die Stromrichtung festgelegt. Für σ_1 in (4) müssen wir dann nach unserer obigen Konvention jenes Metall wählen, in dem die Richtungen von elektrischem und Wärmestrom übereinstimmen, also bei den in der ersten Tabelle angeführten Kombinationen das an zweiter Stelle stehende Metall. Da nun nach (8)

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Pi}{T}\right) = -\frac{A}{J},$$

und nach (7)

$$\frac{\sigma}{T} = a,$$

so liefert (4) die Gleichung

$$A = J(a_1 - a_2).$$

Unsere Daten gestatten uns die Verifikation dieser Gleichung für das Blei–Kadmium- und das Wismut–Blei-Element. Für das erstere ist

$$A = -1{,}362, \quad J(a_{Pb} - a_{Cd}) = -1{,}527,$$

für das zweite

$$A = -2{,}168, \quad J(a_{Bi} - a_{Pb}) = -1{,}660,$$

indem $J = 4{,}2 \cdot 10^7$ gesetzt wurde. Die Übereinstimmung kann nicht sehr gut genannt werden.

Le Roux hat die relativen Werte des Thomsoneffektes für einige Metalle bestimmt.[1]) Nimmt man etwa für Wismut die von Battelli gefundene Zahl und berechnet mit den Relativzahlen von Le Roux die Werte für andere Metalle, indem man das Gesetz (7) als gültig annimmt, so erhält man für die Konstante a:

	$a \cdot 10^8$
Kadmium	3,91
Antimon	8,07
Neusilber	−3,15
Becquerelsches Wismut . . .	9,20
Zinn	−0,026
Zink	1,39

In Anbetracht dessen, daß diese Messungen mit anderen Mitteln und an anderen Metallindividuen gemacht wurden, stimmen die vier ersten Werte mit denen von Battelli nicht zu schlecht überein. Wir können daher die Werte für Zinn und Zink benützen, um für das Zink–Zinn- und das Zink–Wismutelement einen ungefähren Vergleich mit der Theorie anzustellen. Man erhält für das erste

$$A = -2{,}411\,, \quad J(a_{Sn} - a_{Zn}) = -0{,}60\,,$$

für das zweite

$$A = -6{,}811\,, \quad J(a_{Bi} - a_{Zn}) = -2{,}23\,.$$

Diese Übereinstimmung ist so schlecht, daß selbst dadurch, daß man bei den verwendeten Werten des Thomsoneffektes eine Unsicherheit von 25 Proz. annimmt, der Mangel nicht erklärt werden kann.

Wenn der Peltiereffekt durch einen quadratischen Ausdruck von der Form (8) dargestellt ist, so ist klar, daß Gleichung (4) nur befriedigt werden kann, wenn der Thomsoneffekt durch das Gesetz (7) bestimmt ist. Nun hat Battelli gefunden, daß der Thomsoneffekt im Eisen rascher mit der Temperatur wächst, als mit Gleichung (7) verträglich wäre. Daher kann für die

1) Vgl. z. B. G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität. 2. Aufl. 2. Bd. p. 837.

oben angeführten Eisenkombinationen eine Übereinstimmu mit Gleichung (4) sicher nicht bestehen.

Hr. Jahn hat für einige Metallkombinationen den Pelti effekt bei 0° C. und die elektromotorische Kraft in der Ü gebung derselben Temperatur bestimmt.[1]) Die Resultate die Messungen wurden mit Gleichung (6) verglichen; das Ergeb war (pro Ampere und Stunde):

		Π g-Kal.	$T\frac{dE}{dT}$ g-Ka
Silber	→ Kupfer	0,413	0,495
Eisen	→ Kupfer	3,163	2,64
Kupfer	—→ Platin	0,320	0,327
Zink	→ Kupfer	0,585	0,353
Kadmium	→ Kupfer	0,616	0,617
Kupfer	—→ Nickel	4,362	4,68

Auch durch diese Versuche kann also Gleichung (6) im ganz als gut bestätigt angesehen werden.

Sehr interessante Versuche hat Hr. Braun angestellt Er maß u. a. den Peltiereffekt und die elektromotorische Kr eines Blei–Quecksilberelementes zwischen 20° C. und 580° Die folgende Tabelle gibt die Werte von dE/dT in Mikrovo und den Peltiereffekt in Grammkalorien pro 193000 Ampe Sekunden, wobei die eine Lötstelle auf 20° C. erhalten wur während die zweite die in der ersten Kolumne verzeichnet Temperaturen (absol.) hatte.

T	$\frac{dE}{dT}$	Π
293	3,4	46,2
373	4,8	83,0
473	7,0	153,7
573	9,2	244,6
673	10,2	318,5
773	12,5	448,3
853	19,0	751,9

1) H. Jahn, Wied. Ann. 34. p. 755. 1888.

2) Vgl. A. Winkelmann, Handbuch d. Physik III 1. p. 398. 18

Wie sich aus diesen Werten ergibt, gehorcht weder E noch Π einem quadratischen Temperaturgesetz von der Art (8) und (9). Wir wollen nun diese Messungen an der Theorie prüfen und berechnen zu diesem Zwecke die Werte des Peltiereffektes in Watt pro Amperesekunde, also den Ausdruck $\Pi \frac{4{,}2 \cdot 10^7}{193\,000}$, ferner $T \frac{dE}{dT}$ in Volt, schließlich die Werte von Π/T. Die folgende Tabelle enthält diese Zahlen, außerdem in der letzten Kolumne die Differenzen von Π/T für die betreffende Temperatur und derselben Zahl für 20° C.

T	$\Pi \frac{4{,}2}{193}$	$T \frac{dE}{dT} \frac{\text{Volt}}{10^4}$	$\frac{\Pi}{T} \frac{4{,}2}{193}$	$\frac{\Pi}{T} - \frac{\Pi_{20}}{293}$
293	1,008	0,996	0,0034	0
373	1,806	1,790	0,0048	0,0014
473	3,348	3,311	0,0071	0,0037
573	5,321	5,272	0,0093	0,0059
673	6,930	6,865	0,0103	0,0069
773	9,757	9,663	0,0126	0,0092
853	16,363	16,207	0,0192	0,0158

Zur Untersuchung von Gleichung (6) brauchen wir nur die in der zweiten und dritten Kolumne stehenden Zahlen miteinander zu vergleichen; man sieht, daß diese Gleichung überraschend gut durch die Beobachtungen bestätigt wird. Da das Temperaturgesetz des Peltiereffektes für unseren Fall nicht direkt gegeben ist, werden wir nicht Gleichung (4), sondern die ihr äquivalente

$$\frac{\Pi_1}{T_1} - \frac{\Pi_2}{T_2} + \int_{T_2}^{T_1} \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T} dT = 0$$

mit den Beobachtungen vergleichen. Leider gibt Hr. Braun nicht an, bei welcher Stromrichtung der Peltiereffekt eine Wärmeentwickelung bedeutet; aus den Angaben in der übrigen Literatur ist zu schließen, daß dies der Fall ist, wenn der Strom vom Blei zum Quecksilber geht. Wir wollen diese Lötstelle wieder zur höher temperierten wählen. Der Thomsoneffekt in Quecksilber ist von Haga gemessen worden.[1]) Er

1) H. Haga, Wied. Ann. 28. p. 179. 1886.

fand Wärmeentwickelung, wenn elektrischer und Wärmestr entgegengesetzte Richtung haben, und Proportionalität mit Temperatur innerhalb der Grenzen der Beobachtung (42° bis 128° C.). Um in der Formel

$$\sigma = a\,T$$

den Wert von a zu bestimmen, genügt seine Angabe, daß b 78° C. $\sigma = 0{,}69 \cdot 10^{-6}$ g-Kal. pro Ampere war. Hieraus fol $a = 0{,}19 \cdot 10^{-8}$. Für Blei benutzen wir die oben nach Battel gemachte Angabe, wonach Wärmeentwickelung vorhanden i wenn elektrischer und Wärmestrom dieselbe Richtung habe und $a = 0{,}043 \cdot 10^{-8}$ ist. Hieraus folgt

$$\int_{T_2}^{T_1} \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T}\, dT = 0{,}23\,(T_1 - T_2) \cdot 10^{-8} \text{ g-Kal.}$$

Wählen wir $T_2 = 293°$ (20° C.), für T_1 der Reihe na die oben angeführten Temperaturen, und rechnen noch dur Multiplikation mit $4{,}2 \cdot 10^7$ Grammkalorien auf Arbeitseinheit um, so erhalten wir:

T_1	$0{,}23\,(T_1 - 293) \cdot 4{,}2 \cdot 10^{-1}$
373	7,78
473	17,39
573	27,05
673	86,71
773	46,37
853	54,10

Soll die Theorie durch die Beobachtungen bestätigt werd so müßten diese Werte gleich denen von $\Pi_1/T_1 - \Pi_2/T_2$, al gleich den mit 10^4 multiplizierten Zahlen in der letzten K lumne der vorigen Tabelle sein; hiervon ist aber keine Re Allerdings ist angenommen worden, daß der Thomsoneff auch bei höheren Temperaturen diesen proportional ist. Al auch in jenem Bereiche, in dem diese Proportionalität v Haga beobachtet wurde, ist der Wert von $\Pi_1/T_1 - \Pi_2$ beinahe doppelt so groß als der von

$$\int_{T_2}^{T_1} \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T}\, dT.$$

Aus den angeführten Fällen ergibt sich demnach, daß die Gleichung (6) durch die Erfahrung sehr gut bestätigt wird, während man dasselbe von Gleichung (4) nicht behaupten kann; am meisten schließt sich diese Gleichung noch den Beobachtungen am Blei–Kadmiumelement an. Da nun Gleichung (6) als mathematische Konsequenz aus (2) und (4) abgeleitet wurde, kann, wie bereits hervorgehoben, bei Nichtbestehen von (4) auch (2) nicht richtig sein.

Die Voraussetzung der Gleichung (2) war, daß bei Stromdurchgang die innere Energie des Elementes konstant bleiben sollte. Im allgemeinen nimmt die Energie einer elektrischen Kette ab und wird in Arbeit umgesetzt; hierbei kann es geschehen, daß dieser Energieverlust größer ist als die gewonnene Arbeit, wobei dann der Rest als sekundäre Wärmetönung zum Vorschein kommt, oder daß die Abnahme von Energie nicht hinreicht, die Arbeit des Elementes zu decken, so daß diesem Wärme zugeführt werden muß. Das metallische Thermoelement sollte gleich dem Konzentrationselement einen Grenzfall der letzteren Art darstellen, es sollte die ganze Arbeit auf Kosten zugeführter Wärme leisten bei konstant erhaltener innerer Energie. *Die angeführten Messungen bestätigen diese Voraussetzung nicht.* Auch das Thermoelement würde wenigstens einen Teil seiner Arbeit auf Kosten innerer Energie leisten. Ich enthalte mich jeder Vermutung, ob dies bei einem Stromkreis aus lauter festen Metallen möglich ist; nur neue experimentelle Untersuchungen können eine Entscheidung geben, wie weit diese Resultate zu bestätigen sind. Bei den Braunschen Versuchen mit flüssigen Metallen läßt sich wohl an chemische Vorgänge im Element denken. Der in der Gleichung (2)

$$E = \int_{T}^{T} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial T} + \sigma_1 - \sigma_2 \right) dT \tag{2}$$

rechts stehende Ausdruck stellt die insgesamt dem Elemente zugeführte Wärme dar; diese deckt sich nicht mit der links stehenden, die Stromarbeit darstellenden Größe. Nehmen wir an, E, Π, σ seien durch die Gesetze (9), (8), (7) dargestellt. Berechnen wir

$$\frac{dE}{dT} = A(T_0 - T)$$

und

$$\frac{d\,\Pi}{d\,T} + \sigma_1 - \sigma_2 = A(T_0 - 2\,T) + J(a_1 - a_2)\,T,$$

und tragen wir die beiden Kurven in einem Koordinat system auf, dessen Abszissen Temperaturen angeben (vgl. Fig Wäre Gleichung (2) erfüllt, so müßte, wie schon oben beme

$$A = J(a_1 - a_2)$$

sein, und die beiden Geraden müßten sich decken. Die fahrung lehrt, daß dies nicht der Fall ist. Nimmt man irg zwei Abszissen T_1 T_2 und konstruiert zugehörigen Ordin dE/dT, so erhält ein von diesen der Kurve begren Flächenstück, das elektromotorische K E für die Temperat der Lötstellen T_1 T_2 repräsentiert. von der anderen K abgeschnittene Fläc

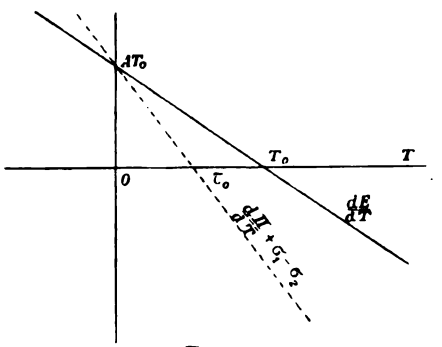


Fig. 1.

stück stellt die zugeführte Wärme dar. dE/dT wird für die Neutraltemperatur T_0; $d\Pi/dT + \sigma_1 - \sigma_2$ hat eine andere Neutraltemperatur τ_0. Liegen T_1 und T_2 zwis T_0 und τ_0, dann haben elektromotorische Kraft und zugefü Wärme sogar entgegengesetztes Zeichen; das Thermoelem hat in diesem Bereich positive Wärmetönung, es gibt gl manchen galvanischen Elementen während der Arbeitsleist Wärme ab. Für ein Zinn–Zinkelement wäre dies zwis -110^0 C. und -180^0 C., für ein Blei–Kadmiumelement zwis -215^0 C. und -222^0 C. der Fall, vorausgesetzt natürlich, für diese Temperaturen die Gleichungen (7), (8), (9) Geltung haben.

Ebensowenig wie Gleichung (2) wird Gleichung (4) der Erfahrung bestätigt. Es ist aber schon oben her gehoben worden, daß das Nichtbestehen von Gleichung noch durchaus nichts über die Reversibilität oder Irreversibi

des thermoelektrischen Vorganges aussagt. Es wäre möglich, daß die Vorgänge sich umkehrbar abspielen, daß aber bei Stromdurchgang die Entropie des Elementes sich ändert, und zwar nach Gleichung (3a) in demselben Maße, als demselben reversible Wärme zugeführt oder entnommen wird. Es bleibt dann zwar die Gesamtentropie konstant, nicht aber die des Elementes für sich; dieser Fall tritt z. B. im allgemeinen bei galvanischen Elementen auf. Im anderen Fall hingegen, wenn die Entropie des Thermoelementes konstant bleibt, bedeutet das Nichtbestehen von Gleichung (4) allerdings, daß man die Vorgänge nicht als umkehrbar auffassen darf.

Während die Gleichungen (2) und (4) sich als mit der Erfahrung nicht im Einklang erwiesen haben, wird hingegen, wie wir gesehen haben, Gleichung (6) durch das Experiment sehr gut bestätigt. Hieraus folgt, daß man diese Gleichung nicht als Konsequenz der zwei ersten auffassen darf. Vielmehr glaube ich, daß dieselbe eine primäre Rolle spielt und eine selbständige Existenz führt; ja ich bin der Meinung, daß *diese Gleichung*

$$\Pi = T\frac{dE}{dT}$$

geradezu als Grundgesetz der thermoelektrischen Erscheinungen anzusehen ist. Sie hat eine scheinbare Ähnlichkeit mit dem Helmholtzschen Satz über die sekundäre Wärme, aber diese Verwandtschaft ist rein äußerlich; denn der Peltiereffekt Π ist nicht die *ganze* sekundäre Wärme, sondern nur ein Teil derselben. Sie hat also eine andere Bedeutung, und in der Tat kann man zeigen, daß sie eine ungezwungene Konsequenz einer Theorie der Thermoelektrizität ist, die Hr. F. Kohlrausch entwickelt hat.[1])

Nach dieser Theorie soll jedes Temperaturgefälle in einem Leiter eine elektromotorische Kraft in demselben hervorrufen, oder anders ausgedrückt, jeder Wärmestrom in einem Leiter soll mit einem Transport von Elektrizitätsmenge verbunden sein; aus dieser Tatsache soll die ganze elektromotorische Kraft eines Thermoelementes folgen. Andererseits soll ein elektrischer Strom in einem Leiter einen Wärmestrom mit

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 6. Reihe, 6. p. 601. 1875.

veranlassen. Sowohl die elektrische Transportwirkung Wärmestromes wie die thermische des elektrischen Stro hängen von Temperatur und Substanz des Leiters ab. N dieser Theorie spielen Peltier- und Thomsoneffekt ganz v schiedene Rollen. Der Peltiereffekt ist eine reine Transp wirkung, dadurch hervorgerufen, daß der elektrische Strom den beiden Metallen des Thermoelementes verschieden gr Wärmemengen transportiert. Der Thomsoneffekt hinge setzt sich zusammen aus einer Transportwirkung, die dadu hervorgebracht wird, daß der elektrische Strom bei versch denen Temperaturen verschieden große Wärmemengen tra portiert, und einer Wärmeproduktion, die durch die Prinzip der Thermodynamik geregelt wird. Der Ausdruck der T sache, daß jedes Temperaturgefälle eine elektromotoris Kraft erzeugt, ist

$$dE = \varphi(T)\,dT,$$

wo dE die elektromotorische Kraft in einem Leiterstück v der Temperaturdifferenz dT ist und $\varphi(T)$ irgend eine Te peraturfunktion bedeutet, die auch noch vom Material a hängt. Der Wärmetransport eines elektrischen Stromes v der Stärke J sei dieser proportional und im übrigen a irgend eine Funktion der Temperatur, also

$$Q = \psi(T)J.$$

Nun deutet der innige Zusammenhang von Wärme- und Elekt zitätsleitung darauf hin, daß die Funktionen φ und ψ in ein von der Substanz unabhängigen, universellen Zusammenha stehen dürften. Man kann also setzen

$$\frac{\varphi(T)}{\psi(T)} = f(T),$$

wo $f(T)$ eine *universelle* Funktion der Temperatur ist. H Kohlrausch setzt $f(T)$ gleich einer Konstanten, was jed falls zu speziell ist, und den Erfahrungen nicht genügt. W wollen

$$f(T) = T$$

setzen. Die ganze elektromotorische Kraft eines Ther elementes ist nun

$$E = \int_{T_2}^{T_1} [\varphi_1(T) - \varphi_2(T)]\,dT,$$

wenn φ_1 und φ_2 die Werte der Funktion φ in den beiden Metallen bedeuten. Der Peltiereffekt an einer Lötstelle von der Temperatur T ist ebenso

$$\Pi(T) = \psi_1(T) - \psi_2(T),$$

oder nach unserer Festsetzung

$$T\Pi(T) = \varphi_1(T) - \varphi_2(T).$$

Daher stehen Peltiereffekt und elektromotorische Kraft in der Tat im Zusammenhang

$$E = \int_{T_2}^{T_1} \frac{\Pi}{T}\, dT,$$

oder

$$\Pi = T\frac{dE}{dT},$$

indem man nach der Differentiation den Index von T_1 wegläßt.

Nach der Kohlrauschschen Theorie ist der Sitz der elektromotorischen Kräfte im Thermoelement bloß in den Temperaturgefällen zu suchen. Jedenfalls sind etwaige elektromotorische Kräfte an den Kontaktstellen der heterogenen Leiter nicht durch die Größe des Peltiereffektes gegeben, da dieser gar keine Wärmeproduktion, sondern eine bloße Transporterscheinung darstellt. Ich wende mich nun dieser Frage zu, und werde zu zeigen versuchen, daß eine etwa existierende elektromotorische Kraft an der Berührungsstelle zweier Metalle jedenfalls durch den Peltiereffekt bestimmt wäre, daß aber die Existenz einer solchen elektromotorischen Kraft in Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatze steht.

II. Die kontakt-elektromotorische Kraft der Metalle.

In einem Stromkreise, der aus verschiedenen Metallen zusammengesetzt ist, in dem aber keinerlei Temperaturgefälle vorhanden ist, finden an den Berührungsstellen der verschiedenartigen Metalle Wärmetönungen von zweifellos umkehrbarer Natur statt. Bestehen diese Wärmetönungen in wirklicher Wärmeproduktion oder -konsumption, so muß aus thermodynamischen Gründen eine solche Stelle Sitz einer elektromotorischen Kraft sein, die mit dem Peltiereffekt in einem bestimmten Zusammenhang steht. Um aber diesen Zusammen-

hang zu durchschauen, ist es nötig, eine einzelne derartige Kontaktstelle von den übrigen im Stromkreise vorhandenen zu isolieren. Dies ist möglich mit Hilfe einer Anordnung, die öfter verwendet worden ist; wir wollen hier die von Hrn. H. A. Lorentz[1]) gewählte Form dieses Gedankenexperimentes benutzen.

Zwei Metallstücke a und b aus verschiedenen Metallen sind miteinander in Berührung, und die Kontaktstelle ist in wärmeleitender Verbindung mit einem Wärmebehälter von der Temperatur T. Jedes von den Stücken a, b kann in leitende Verbindung gebracht werden mit je einem sogenannten „Überträger" (bez. A und B); ein solcher, z. B. A, ist ein elektrisch geladener Metallkörper aus demselben Metall wie a, dessen Kapazität C_a durch Lagenänderung seiner Teile geändert werden kann, und mit dem noch ein ideales Gas zu einem später einzusehenden Zwecke in Verbindung ist. Die Metalle a und b mögen bez. die Potentiale φ_a und φ_b besitzen, so daß zwischen ihnen eine durch die elektromotorische Kraft der Kontaktstelle bestimmte Potentialdifferenz

$$\psi = \varphi_a - \varphi_b$$

besteht. Man bringt nun den Überträger A, der die Ladung E besitzt, auf das Potential φ_a und verbindet ihn mit a; das analoge tun wir mit dem anderen B, dem wir zur Vereinfachung dieselbe Ladung geben wollen. Nunmehr wird durch Änderung der Kapazitäten C_a, C_b der Überträger eine Elektrizitätsmenge e von A nach B durch die Kontaktstelle von a und b transportiert. Damit aber hierbei Joulesche Wärmeproduktion verhindert und der Vorgang isotherm gehalten werde, muß dieser Transport unendlich langsam geschehen. Dies wird folgendermaßen erreicht:

Man verringert zunächst die Kapazität des Überträgers A vom Potential φ_a und der Ladung E um unendlich wenig, bevor derselbe mit dem Metall a in Verbindung gebracht worden ist; hierdurch steigt das Potential um $d\varphi_a$ bei konstantem E und die elektrostatische Energie des Überträgers um $\frac{1}{2} E d\varphi_a$. Zu dieser Energievermehrung ist eine Arbeit

1) H. A. Lorentz, Arch. néerland. des sciences exactes et naturelles **20.** p. 129. 1886.

von derselben Größe geleistet worden. Das Entgegengesetzte wurde mit B ausgeführt, so daß seine elektrostatische Energie um $-\frac{1}{2}E d\varphi_b$ wuchs und dazu eine ebenso große Arbeit aufgewendet wurde. Nunmehr wird A mit α in Verbindung gebracht, das Potential sinkt bei konstanter Kapazität wieder um $d\varphi_a$, wobei eine Elektrizitätsmenge dE abfließt; die elektrostatische Energie des Überträgers ist um $\frac{1}{2}(E d\varphi_a + \varphi_a dE)$ gesunken. Da nun

$$dE = C_a d\varphi_a,$$

so ist

$$\varphi_a dE = C_a \varphi_a d\varphi_a = E d\varphi_a,$$

und daher ist der Betrag, um den die elektrostatische Energie gesunken ist, gleich $\varphi_a dE$. Der analoge Vorgang bei B bewirkt ein Sinken der elektrostatischen Energie um $-\varphi_b dE$. Im ganzen ist also die elektrostatische Energie der Überträger um $(\varphi_a - \varphi_b) dE = \psi dE$ gesunken. Wiederholt man nun diesen Vorgang so oft, bis die Elektrizitätsmenge e von A nach B geschafft ist, so wächst dieser Betrag zu ψe an. Bei diesem Elektrizitätstransport ist gleichzeitig an der Kontaktstelle eine gewisse Peltiersche Wärme Πe frei und an den Wärmebehälter abgegeben worden. Nach dem ersten Hauptsatze muß diese Wärmemenge jener Energieabnahme äquivalent sein, wenn in dem System nicht noch andere Energieänderungen eingetreten sind.

Diese letztere Annahme hat nun Hr. Lorentz tatsächlich gemacht: er nimmt nämlich an, daß sich durch die Änderung der Ladung nicht nur die elektrostatische, sondern auch die innere Energie der Überträger geändert habe, so daß diese Energieänderung mit in Rechnung zu ziehen wäre. Es läßt sich aber leicht zeigen, daß diese Annahme unbegründet ist. Denken wir uns nämlich an Stelle des Kontaktes der Metalle a und b ein galvanisches Element eingeschaltet, derart, daß a, b die Elektroden dieses Elementes sind. Beim Hindurchströmen der Elektrizitätsmenge e werden in dem Element gewisse Vorgänge eintreten, welche die innere Energie desselben ändern; auch wird im allgemeinen reversible, sekundäre Wärme entwickelt oder konsumiert. Nun beruht die ganze Theorie dieser Elemente auf der Annahme, daß die Vermehrung der inneren Energie des Elementes und die entwickelte sekundäre

Wärme zusammengenommen der Verminderung der elektrostatischen Energie der Überträger, also der Größe ψe, gleich sein müssen; dies ist ja der gewöhnliche Weg, die elektromotorische Kraft ψ zu berechnen. Nähme man also in diesem Falle noch eine Änderung der inneren Energie der Überträger hinzu, so erhielte man ein unrichtiges Resultat; diese Annahme führt also auf einen Widerspruch. Damit sind auch die Bemerkungen von Budde über diesen Gegenstand erledigt.[1])

Demnach muß man schließen: Wenn an der Kontaktstelle zweier Metalle eine Potentialdifferenz existiert, so ist das einzige Äquivalent für die Abnahme der elektrostatischen Energie der Überträger die Peltiersche Wärmeentwickelung. Es folgt also

$$\psi e = \Pi e$$

oder

$$\psi = \Pi.$$

Eine etwaige Potentialdifferenz an der Kontaktstelle zweier Metalle wird durch den Peltiereffekt gemessen.

Nunmehr wollen wir den folgenden, von Hrn. Lorentz zu einem anderen Zweck benutzten Kreisprozeß vornehmen. Wir denken uns zwei gleiche Kontaktstellen der beiden Metalle a und b, voneinander abgesondert, die eine auf der Temperatur T, die andere auf der Temperatur $T + dT$; mit beiden sind entsprechende Wärmebehälter in Verbindung. Die Metalle des ersten Kontaktes haben die Potentiale φ_a, φ_b, so daß $\varphi_a - \varphi_b = \psi(T)$; die des zweiten sind auf den Potentialen φ_a', φ_b' so daß

$$\varphi_a' - \varphi_b' = \psi(T + dT) = \psi + \frac{d\psi}{dT} dT.$$

Wir bringen nun die Überträger zunächst in Verbindung mit den Metallen des ersten Kontaktes und lassen die Elektrizitätsmenge e in der oben beschriebenen, umkehrbaren Weise von A nach B wandern. Hierbei sinkt die elektrostatische Energie der Überträger um ψe, während die Wärmemenge $\Pi e = \psi$ dem Reservoir abgegeben wird. Hierauf trennen wir die Überträger von den Metallen a, b und bringen ihre Potentiale durch Änderung ihrer Kapazität von den Werten ψ_a, ψ_b bezüglich

1) E. Budde, Wied. Ann. **30**. p. 664. 1887.

uf die Werte ψ_a', ψ_b'; ferner bringen wir durch adiabatische ompression der mit den Überträgern verbundenen Gase die emperatur derselben von T auf $T + dT$. Nunmehr verbinden ir die Überträger mit den Metallen des zweiten Kontaktes nd treiben in reversibler Weise die Elektrizitätsmenge e von nach A, wobei dem Wärmebehälter eine Wärmemenge

$$\Pi(T + dT)e = \psi(T + dT)e = \left(\psi + \frac{d\psi}{dT} dT\right)e$$

ntnommen wird, und die elektrostatische Energie der Überräger um denselben Betrag steigt. Schließlich trennen wir ie Überträger von den Metallen wieder ab, und bringen durch nderungen der Kapazität die Potentiale wieder auf die alten Werte φ_a bez. φ_b, und durch adiabatische Dilatation der Gase ie Temperatur wieder auf den Wert T. Dieser Kreisprozeß st in allen Teilen umkehrbar; es wurde hierbei dem Wärmebehälter von der Temperatur $T + dT$ die Wärmemenge

$$\left(\psi + \frac{d\psi}{dT} dT\right)e$$

entnommen, dem Wärmebehälter von der Temperatur T die Wärmemenge ψe gegeben. Nach dem zweiten Hauptsatz ist daher

$$\frac{\psi + \frac{d\psi}{dT} dT}{T + dT} - \frac{\psi}{T} = 0,$$

oder

$$\frac{d\psi}{\psi} = \frac{dT}{T}.$$

Hieraus folgt, daß die Potentialdifferenz ψ und daher auch der dieser gleiche Peltiereffekt Π der absoluten Temperatur proportional sein müßte. Dies widerspricht aber aller Erfahrung; vielmehr ist der Peltiereffekt in sehr vielen Fällen durch ein Gesetz von der Form (8) bestimmt.

Die Annahme der Existenz einer Potentialdifferenz an der Berührungsstelle zweier Metalle führt also zu einem Widerspruche mit dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie. Dieser entsteht selbstverständlich nur dann, wenn an der Kontaktstelle bei Stromdurchgang nicht irgendwelche Vorgänge eintreten, welche Änderungen der inneren Energie der Metallkombination zur Folge haben. Schließen wir solche Vorgänge aus, denken wir uns also die Metalle im Stromkreise vollkommen ungeändert,

so muß man annehmen, daß an der Kontaktstelle zweier Metalle keine elektromotorische Kraft existiert. Um also eine Elektrizitätsmenge von dem Überträger *A* durch die Kontaktstelle zum Überträger *B* zu treiben, wäre gar keine Arbeit nötig, es würde auch keine Änderung in der elektrostatischen Energie der Überträger eintreten; aber hier erhebt sich eine neue Schwierigkeit. Denn bei diesem Stromdurchgang tritt zweifellos an der Kontaktstelle die dem Peltiereffekt entsprechende Wärmetönung auf; und diese wäre nunmehr ohne Äquivalent und unkompensiert, stünde also im Widerspruche mit dem ersten Hauptsatz. Als notwendige Folge der ersten Annahme, daß keine Potentialdifferenz vorhanden ist, müssen wir also die zweite Annahme machen, daß auch im ganzen keine Wärmeproduktion vorhanden ist, daß vielmehr zugleich mit der dem Peltiereffekt entsprechenden positiven Wärmetönung irgendwo an anderer Stelle des Stromweges eine gleich große negative auftritt. Diese Forderung ist ganz im Sinne der Theorie von Kohlrausch, für welche der Peltiereffekt nur eine Transporterscheinung ist. Man käme also zu dem Schlusse, daß an den Endflächen der Metalle, dort, wo dieselben an Luft grenzen, also an den Grenzflächen der Überträger eine Wärmeaufnahme stattfindet, die der Wärmeabgabe an der Berührungsstelle der beiden Leiter genau gleich ist.[1])

Bekanntlich hat die Frage der Kontaktpotentialdifferenz zwischen zwei Metallen seit Voltas Zeiten eine große Zahl von Untersuchungen hervorgerufen. Man erhielt für diese Größe Werte, welche für dasselbe Paar von Metallen je nach den begleitenden Umständen außerordentlich variierten, welche aber häufig bis zu 1 Volt gingen. Es wurde öfter darauf hingewiesen, daß schon diese Größenordnung unverständlich sei, da die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Elektrolyten Werte haben, welche die elektromotorische Kraft galvanischer Elemente beinahe vollständig darzustellen imstande sind, so daß für die Potentialdifferenz zwischen Metallen kein nennenswerter Betrag übrig bleibt. Nun haben gerade die neueren Versuche über diese Frage gezeigt, daß die oberflächliche Beschaffenheit der Metalle und die Art des um-

1) Auf diese Konsequenz der Kohlrauschschen Theorie hat mich Hr. Prof. Jaumann aufmerksam gemacht.

gebenden Gases den größten Einfluß auf den Wert der fraglichen Potentialdifferenz haben; diese Tatsachen machen es sehr wahrscheinlich, daß man bei allen Versuchen niemals wirklich die Potentialdifferenz zwischen Metallen, sondern die elektromotorische Kraft irgend eines Elementes, z. B. „Metall *a*–Luftfeuchtigkeit–Metall *b*" mißt. Das Resultat, daß es überhaupt keine Potentialdifferenz zwischen Metallen geben kann, wenn diese bei Stromdurchgang keine Änderungen aufweisen sollen, dürfte also ganz im Sinne der modernen Entwickelung dieser Frage liegen.[1]) Eines ist übrigens noch hervorzuheben. Bei der Berechnung elektromotorischer Kräfte von galvanischen Elementen geht man von den chemischen Vorgängen aus, die im Element stattfinden. Kommen also elektromotorische Kräfte in der Kette vor, welche an diesen Vorgängen keinen Anteil haben, die nämlich an Stellen des Stromkreises erscheinen, wo gar keine Änderungen vorhanden sind, so wären solche natürlich von dieser Berechnung ausgeschlossen. Von dieser Art wären aber etwaige elektromotorische Kräfte zwischen den Elektrodenmetallen, z. B. an der Berührungsstelle von Zink und Kupfer im Daniellelement. Nun stimmen die erwähnten Berechnungen mit der Erfahrung sehr gut überein; es ist also unmöglich, daß elektromotorische Kräfte vorhanden seien, die in dieser Berechnung nicht enthalten sind und daher noch gesondert hinzugerechnet werden müßten, um die wahre elektromotorische Kraft zu ergeben. Jedenfalls müßten, wie sich hieraus ergibt, solche elektromotorische Kräfte sehr klein, also von der Größenordnung des Peltiereffektes sein.

Die Vorstellung, die wir uns nach dieser Untersuchung von der Wirkungsweise des metallischen Thermoelementes zu machen haben, indem bei Stromdurchgang keine Veränderungen eintreten, ist im wesentlichen durch die Theorie von Kohlrausch gegeben. Die ganze elektromotorische Kraft eines solchen Elementes hat ihren Sitz in den Temperaturgefällen. Ebendaselbst findet bei Stromdurchgang eine Wärmeproduktion statt, die an Größe der betreffenden elektromotorischen Kraft nach dem ersten Hauptsatze gleich sein muß. Außer dieser Wärmeproduktion, die einen Teil des Thomsoneffektes darstellt,

1) Man sehe das Referat von C. Christiansen in den Berichten des Pariser Physiker-Kongresses 2. p. 390.

findet noch ein Wärmetransport statt, der in dem anderen Teil des Thomsoneffektes und im Peltiereffekt zum Ausdruck kommt. Die wirklichen Thermoelemente scheinen sich also von diesem Idealfall mehr oder weniger zu entfernen, indem in ihnen bei Stromdurchgang Änderungen irgendwelcher Art auftreten; sie nähern sich dadurch dem Typus des elektrolytischen Thermoelementes. Bei einem solchen treten zu den obigen im Temperaturgefälle vorhandenen elektromotorischen Kräften noch die in solchen Gefällen hinzu, in denen der Strom gewisse, z. B. chemische, Vorgänge hervorruft. Ebenso erscheinen außer den oben genannten Wärmetönungen noch solche, die mit diesen Vorgängen im Element zusammenhängen und, soweit sie reversibel sind, aus der Änderung der Entropie des Elementes vollständig berechenbar sind. Dieser Art von Thermoelementen wollen wir uns nunmehr zuwenden.

III. Die elektromotorischen Kräfte in verdünnten Lösungen.

In einer aus Elektrolyten und Metallen gebildeten Kette sind mit dem Vorhandensein eines elektrischen Stromes gewisse Vorgänge, wie chemische Umsetzungen, Konzentrationsänderungen, untrennbar verbunden. Diese Vorgänge bewirken, daß die den Zustand des Elementes bestimmenden Variabelen und mit diesen die Funktionen derselben, Energie und Entropie sich ändern. Gehen diese Änderungen in reversibler Weise vor sich, so gibt die Änderung der Entropie nach der Gleichung (3a)

$$q = T d S$$

die gesamte reversibele Wärmetönung, also die sogenannte „sekundäre Wärme“ des Elementes. Kennt man diese, so liefert die Änderung der inneren Energie des Elementes nach Gleichung (1)

$$q = d U + a$$

auch die Stromarbeit und damit die elektromotorische Kraft der Kette. Dieser Gang der Überlegung, bei dem man von der Wärmetönung auf die elektromotorische Kraft schließt, hat besonderen Wert in den wichtigen Fällen, wo die zugeführte Wärme die ganze Stromarbeit zu bestreiten hat, wo also die innere Energie des Elementes bei Stromdurchgang sich nicht ändert; denn in diesem Falle gibt die Wärmetönung direkt die elektromotorische Kraft der Kette.

Zur Kenntnis der Zustandsfunktionen einer Substanz benötigt man ihre Zustandsgleichung; diese ist in dem vorliegenden Gebiete nur für verdünnte Lösungen bekannt. Auf solche müssen wir uns daher beschränken, und der Einfachheit halber wollen wir im folgenden nur Lösungen binärer Elektrolyten betrachten. Für bloße Änderungen der Konzentration und Temperatur können wir diese Größen als unabhängige Veränderliche, den osmotischen Druck als von ihnen abhängig ansehen. Für Lösungen von Nichtleitern fand Pfeffer, daß der osmotische Druck p der Konzentration c und der absoluten Temperatur T proportional sich ändert:

$$p = RcT.$$

Weiter erkannte de Vries, daß alle Lösungen gleicher Temperatur isosmotisch sind, wenn im gleichen Volumen die gleiche Molekülzahl gelöster Substanz vorhanden ist; d. h. daß R für alle Lösungen denselben Wert annimmt, wenn man

$$c = \frac{n}{\omega}$$

setzt, wo ω das Volumen der Lösung, n die Molekülzahl gelöster Substanz bedeuten. Schließlich berechnete van't Hoff, daß R numerisch gleich der Gaskonstanten ist. Die van't Hoffsche Gleichung

(10) $$p\omega = RnT$$

stellt die Zustandsgleichung einer verdünnten Lösung dar. Dieses einzige Erfahrungsgesetz gestattet die Entropie einer verdünnten Lösung zu berechnen. Die reversible Arbeitsleistung ist hierbei durch $a = p\,d\omega$ gegeben.

Zunächst folgt, *wie für jede Substanz, bei der die Größe p der absoluten Temperatur proportional ist*, daß die Energie vom Volumen unabhängig sein muß. Die Verbindung des ersten und zweiten Hauptsatzes (1) und (3a) liefert

(11) $$T\,dS = dU + p\,d\omega;$$

d. h. der Ausdruck

$$\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}\,dT + \left(\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial \omega} + \frac{p}{T}\right)d\omega$$

muß ein vollständiges Differential sein. Daher folgt

$$\frac{\partial}{\partial \omega}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial \omega} + \frac{p}{T}\right),$$

und da p/T nach (10) von T unabhängig ist,

$$\frac{\partial U}{\partial \omega} = 0.$$

Dies ist der Ausdruck der bekannten Tatsache, daß die Verdünnungswärme einer verdünnten Lösung Null ist.

Nunmehr ergeben (10) und (11)

$$dS = \frac{\partial U}{\partial T}\frac{dT}{T} + Rn\frac{d\omega}{\omega}.$$

$\partial U/\partial T = C_\omega$ ist die Wärmekapazität bei konstantem Volumen, die von Konzentration und Temperatur mit demselben Recht wie bei einem idealen Gase als unabhängig angesehen wird. Da

$$\frac{d\omega}{\omega} = -\frac{dc}{c},$$

so kann man auch setzen

$$dS = C_\omega \frac{dT}{T} - Rn\frac{dc}{c},$$

und daher ist die Entropie der Lösung bis auf eine Konstante

$$S = C_\omega \lg T - Rn \lg c. \tag{12}$$

Dieser Ausdruck der Entropie genügt in Hinsicht auf alle Änderungen, die in der Zustandsgleichung (10) vorgesehen sind, also für Änderungen der Konzentration und Temperatur. Für chemische Umsetzungen in der Lösung aber müßte die Form der Entropie verwendet werden, wie sie Hr. Planck abgeleitet hat.[1])

Lösungen von Elektrolyten gehorchen bekanntlich einer Gleichung von der Form (10) erst bei viel größeren Verdünnungen als Nichtleiter, und auch dann hat die Konstante R' der Gleichung

$$p\omega = R' n T$$

einen anderen Wert als R; z. B. ist für binäre Elektrolyten $R' = 2R$, so daß für solche die Entropie lautet

$$S = C_\omega \lg T - 2Rn \lg c. \tag{12a}$$

Mit Hilfe dieses Ausdruckes beherrschen wir die Vorgänge in allen jenen reversibelen Ketten, in denen die ganze Änderung, die thermodynamisch von Einfluß ist, in Konzentrationsänderungen besteht.

1) M. Planck, Thermodynamik, 1. Aufl., p. 110 ff.

Wir behandeln zunächst das *Konzentrationselement.* Zwei gleichartige Elektroden, die beispielsweise in bezug auf das Kation umkehrbar sein mögen, tauchen in Stellen der Lösung, welche die Konzentrationen c_1 und c_2 haben. Bei Stromdurchgang treten Konzentrationsänderungen ein, außerdem ein thermodynamisch gleichgültiger Übergang des Metalles von Anode zu Kathode. Da die innere Energie der Lösung von der Konzentration unabhängig ist, ändert sich jene bei diesem Vorgang nicht, und die ganze Stromarbeit muß von zugeführter Wärme geleistet werden; die sekundäre Wärme ist also negativ und pro Strom- und Zeiteinheit gleich der elektromotorischen Kraft. Bezeichnet also δS die pro Strom- und Zeiteinheit eingetretene Änderung der Entropie der Lösung, so ist die elektromotorische Kraft

$$E = T\delta S.$$

Nun bestehen die eintretenden Konzentrationsänderungen in einer Wanderung des Salzes von der Kathode zur Anode. Wandert also die Salzmenge s, oder, wenn m das Molekulargewicht des Salzes ist, s/m Mole, so beträgt die Entropievermehrung an der Anode

$$-2R\frac{s}{m}(1+\lg c_1).$$

und an der Kathode

$$+2R\frac{s}{m}(1+\lg c_2);$$

folglich ist die Gesamtvermehrung der Entropie

$$\delta S = 2R\frac{s}{m}\lg\frac{c_2}{c_1},$$

wo sich der Index 1 auf den Anodenraum, 2 auf den Kathodenraum bezieht. Die Größe von s ist durch das Hittorfsche Überführungsgesetz gegeben: In einem Strome, der ein Grammäquivalent eines Ions ausscheidet, ist $s = 1 - \nu$ Grammäquivalente, wo ν die Hittorfsche Überführungszahl ist; ein solcher Strom beträgt 96500 Amp.-sec. Haben wir es mit einwertigen Ionen zu tun, wie wir der Einfachheit halber im folgenden stets voraussetzen werden, so ist also pro Ampere und Sekunde

$$s = \frac{(1-\nu)m}{96500},$$

und daher

$$\delta S = 2R\,\frac{1-\nu}{96500}\lg\frac{c_2}{c_1}.$$

R ist im absoluten Maße $8{,}26 \cdot 10^7$; statt v können wir die von Hrn. Kohlrausch eingeführten Konstanten u, v wählen, wobei

$$v = \frac{u}{u+v},$$

so daß schließlich

$$\delta S = 0{,}86 \cdot 10^3 \cdot \frac{2v}{u+v} \cdot \lg \frac{c_2}{c_1}.$$

Daher ist die elektromotorische Kraft in Volt

$$E = T\delta S = 0{,}86 \cdot 10^{-4} T \frac{2v}{u+v} \lg \frac{c_2}{c_1}. \tag{13}$$

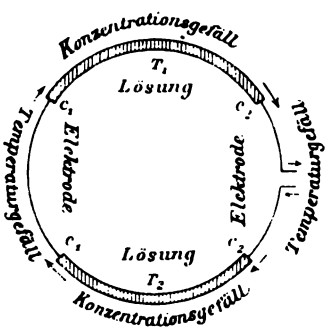


Fig. 2.

Dies ist der zuerst von Helmholtz[1]) auf einem viel längeren Wege gefundene Ausdruck in der Form, die ihm Hr. Nernst gegeben hat.[2])

Schalten wir zwei Konzentrationselemente von den Temperaturen T_1 und T_2 gegeneinander (vgl. Fig. 2), so besitzt diese Kombination, wie aus (13) folgt, die elektromotorische Kraft

$$E_1 = 0{,}86 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{2v}{u+v} (T_1 - T_2) \lg \frac{c_2}{c_1}. \tag{14}$$

Diese setzt sich aus den einzelnen elektromotorischen Kräften an den Berührungsstellen der Elektroden und der Lösung und jenen in den beiden Konzentrationsgefällen von verschiedener Temperatur zusammen; die in den Temperaturgefällen der Metalle vorhandenen sind einander gleich, aber entgegengesetzt gerichtet, und heben sich daher gegenseitig auf. Nennen wir die an der Berührungsstelle von Metall und Lösung bei der Temperatur T und der Konzentration c vorhandene elektromotorische Kraft E_c^T, ferner jene in einem Konzentrationsgefälle zwischen c_1 und c_2 von der Temperatur T vorhandene $e_{c_1}^T$, so ist also

$$E_1 = E_{c_1}^{T_1} - E_{c_2}^{T_1} + E_{c_2}^{T_2} - E_{c_1}^{T_2} + e_c^{T_1} - e_c^{T_2}. \tag{15}$$

1) H. v. Helmholtz, Über galvanische Ströme, verursacht durch Konzentrationsunterschiede, Ostwalds Klassiker, Nr. 124.

2) W. Nernst, l. c. p. 154.

Nunmehr betrachten wir *zwei gegeneinander geschaltete elektrolytische Thermoelemente*; jedes bestehe aus einer verdünnten Lösung — von der Konzentration c_1 bez. c_2 — in der ein Temperaturgefälle vorhanden ist, und in die zwei gleichartige nach dem Kation reversibele Elektroden bei den Temperaturen T_1 und T_2 eintauchen (vgl. Fig. 3). Bei Stromdurchgang wandert im einen Elemente das Metall von der ersten zur zweiten Elektrode; im anderen Elemente wird aber gleichzeitig dieselbe Menge des Metalles der zweiten Elektrode entnommen und auf der ersten niedergeschlagen, so daß die Elektroden im ganzen keine Veränderungen erleiden. Dagegen treten Konzentrationsänderungen in den verschieden warmen Teilen der Lösungen ein, welche die Entropie der Kombination ändern und Wärmetönungen hervorrufen. Da, wie oben hervorgehoben, bloße Konzentrationsänderungen die Energie einer verdünnten Lösung nicht ändern, bleibt diese auch im vorliegenden Fall bei Stromdurchgang konstant, und die ganze Stromarbeit muß auf Kosten zugeführter Wärme geleistet werden. Die Berechnung der Wärmetönung liefert also wieder die elektromotorische Kraft. Nur können wir in diesem Falle nicht hoffen, den vollständigen Wert dieser Wärmetönung aus der Betrachtung der Entropieänderungen im Element gewinnen zu können. Denn wir haben ein Thermoelement vor uns, und in den Temperaturgefällen eines solchen existieren, wie im ersten Teile auseinander gesetzt wurde, auch ohne irgendwelche Änderungen von Entropie und Energie des Elementes, Wärmetönungen und elektromotorische Kräfte. Hier wird also die Theorie der Thermoelektrizität einzusetzen haben, um die Berechnung zu vervollständigen. Wir berechnen zunächst die aus den Entropieänderungen folgenden Wärmetönungen.

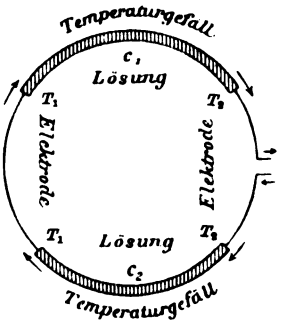


Fig. 3.

Diese gesamte Wärmetönung ist gegeben durch die Summe $\Sigma T \delta S$, wenn δS die an irgend einer Stelle des Elementes pro Strom- und Zeiteinheit eingetretene Entropieänderung darstellt. Diese Größe ist ebenso zu berechnen wie oben. An

einer Stelle der Lösung von der Konzentration c_1 und der Temperatur T_1 ist

$$T_1 \delta S = - \frac{R}{96500} \frac{2v}{u+v} T_1 (1 + \lg c_1)$$

und bei der Temperatur T_2

$$T_2 \delta S = + \frac{R}{96500} \frac{2v}{u+v} T_2 (1 + \lg c_1).$$

Die analogen Ausdrücke erhält man für die Lösung der Konzentration c_2. Daher erhalten wir für die Summe

$$\Sigma T \delta S = \frac{R}{96500} \frac{2v}{u+v} (T_1 - T_2) \lg \frac{c_2}{c_1}.$$

Dieser Ausdruck, oder in Volts

$$0{,}86 \cdot 10^{-4} \frac{2v}{u+v} (T_1 - T_2) \lg \frac{c_2}{c_1}, \tag{16}$$

würde die ganze Wärmetönung und daher die ganze elektromotorische Kraft darstellen, ohne die in den Temperaturgefällen vorhandenen, rein thermoelektrischen Kräfte. Wir werden vermuten, daß die gesamte elektromotorische Kraft sich von diesem Ausdruck nicht in der Form, sondern nur in dem Werte des Koeffizienten unterscheidet.

Die vorliegende Kombination ist ein Thermoelement, und daher gilt für dasselbe die Grundgleichung (5) der Thermoelektrizität

$$E = \int_{T_2}^{T_1} \frac{\Pi}{T} \, dT. \tag{5}$$

Nun bleibt, wie wir hervorgehoben haben, in unserem Falle zweifellos die Energie des Elementes bei Stromdurchgang erhalten; daher gilt die Gleichung (2), welche die elektromotorische Kraft durch die insgesamt zugeführten Wärmen ausdrückt:

$$E = \int_{T_2}^{T_1} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial T} + \sigma_1 - \sigma_2 \right) dT. \tag{2}$$

Wie wir wissen, folgt aus dieser und der vorhergehenden Gleichung rein rechnerisch die Gleichung (4)

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Pi}{T} \right) + \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T} = 0. \tag{4}$$

Die hier vorkommenden Größen Π und σ sind die *insgesamt*, also sowohl durch Entropieänderungen als auch auf andere Weise erfolgenden Wärmetönungen; in der Größe σ, dem ganzen Thomsoneffekt, ist also ein Teil enthalten, der schon in dem Ausdruck (16) steckt, demnach mit den Entropieänderungen in den Temperaturgefällen der Lösung zusammenhängt, und ein zweiter Teil, der ganz unabhängig von den Vorgängen im Element bloß durch die Existenz des Temperaturgefälles gegeben ist. Wie man aus (16) schließt und wie alle Untersuchungen an elektrolytischen Thermoelementen zeigen, ist die ganze elektromotorische Kraft der Temperaturdifferenz proportional. Somit folgt aus (5), daß der Peltiereffekt der Temperatur proportional ist; dann aber ersieht man aus (4), daß

$$\sigma_1 - \sigma_2 = 0 .$$

Wie wir in der Theorie der Thermoelektrizität sahen, ist die in irgend einem Zustandsgefälle eines Leiters vorhandene elektromotorische Kraft der reversibelen Wärmetönung an dieser Stelle proportional, falls bei Stromdurchgang keine Energieänderungen im Innern des Leiters eintreten. Gerade aus dieser Tatsache haben wir geschlossen, daß an der Kontaktstelle zweier Metalle keine elektromotorische Kraft herrsche und daß daher der Peltiereffekt durch reine Transportwirkung zustande komme. Genau aus demselben Grunde aber folgt für das vorliegende Thermoelement das entgegengesetzte Resultat. Denn hier sind die „Lötstellen" Berührungsstellen von Metall und Lösung; an solchen Stellen existiert zweifellos eine elektromotorische Kraft, und da bei Stromdurchgang keine Änderung der inneren Energie erfolgt, wird jene ganz durch die an dieser Stelle erfolgende Wärmetönung, nämlich den Peltiereffekt, gemessen. Daher kommt in diesem Falle der Peltiereffekt nur durch Wärmeproduktion, gar nicht durch Wärmetransport zustande. Das bedeutet, daß der Wärmetransport durch die beiden Lösungen von verschiedener Konzentration in genau gleichen Mengen erfolgt, so daß beim Übergang von einer Lösung durch das Metall zur anderen keine Anhäufung oder Verminderung von Wärme stattfindet. Nun haben wir aber vorhin das Resultat erhalten, daß der Thomsoneffekt σ in beiden Lösungen dieselbe Größe hat. Der Thomsoneffekt setzt

sich aus einer Transportwirkung und einer Wärmeproduktion zusammen. Der Wärmetransport ist in beiden Lösungen gleich groß; daher ist es auch die Wärmeproduktion. Diese aber mißt die Größe der elektromotorischen Kraft im Temperaturgefälle. Demnach kommen wir zu dem Resultat, daß die von Temperaturgefälle herrührende elektromotorische Kraft in beiden Lösungen denselben Wert hat, also *von der Konzentration unabhängig ist*, ein Resultat, zu dem auf anderem Wege auch Hr. Nernst gelangt ist.

Demnach setzt sich die ganze elektromotorische Kraft E bloß aus jenen an den vier Berührungsstellen von Metall und Lösung zusammen, es ist also

$$E_2 = E_{c_1}^{T_1} - E_{c_2}^{T_1} + E_{c_2}^{T_2} - E_{c_1}^{T_2}. \tag{17}$$

Für die elektromotorische Kraft zwischen einem Metall und einer verdünnten Lösung, die ein Salz desselben Metalles gelöst enthält, verwenden wir nun die der Erfahrung entnommene Tatsache, daß dieselbe vom Säurebestandteil des Salzes unabhängig ist.[1]) Es kann also keine der vier in (17) auftretenden elektromotorischen Kräfte von den Eigenschaften des Anion, also von v, abhängen. Die gesamte elektromotorische Kraft E_2 enthält aber u und v natürlich nur in den Verbindungen $u/u+v$ und $v/u+v$, den Überführungszahlen; diese allein bestimmen die Prozesse im Element. Soll also E_2 nicht von v abhängen, so kann dies ebensowenig bezüglich u der Fall sein; die elektromotorische Kraft unseres Thermoelementes muß von den Überführungszahlen unabhängig sein; sie hängt nicht ab von den speziellen Eigenschaften der verwendeten Lösung. Ihre Größe ist also gegeben durch

$$E_2 = a(T_1 - T_2) \lg \frac{c_2}{c_1},$$

wo a eine von u, v unabhängige Konstante ist. Der Wert derselben läßt sich z. B. aus (14) und (15) finden. Es ist nämlich nach (15) die elektromotorische Kraft zweier gegeneinander geschalteter Konzentrationselemente

$$E_1 = E_2 + e_c^{T_1} - e_c^{T_2};$$

die letzten zwei Glieder der rechten Seite bedeuten die

1) Vgl. z. B. W. Ostwald, Allgem. Chem. 2. 1.

beiden in den Konzentrationsgefällen verschiedener Temperatur wirkenden elektromotorischen Kräfte. Diese haben zusammengenommen die Form

$$b(T_1 - T_2)\lg\frac{c_2}{c_1},$$

wo b irgendwie von den Überführungszahlen abhängt. Daher ist nach (14)

$$E_2 = (a + b)(T_1 - T_2)\lg\frac{c_2}{c_1} = 0{,}86 \cdot 10^{-4}\,\frac{2v}{u+v}\,(T_1 - T_2)\lg\frac{c_2}{c_1}$$

oder

$$a + b = 0{,}86 \cdot 10^{-4}\,\frac{2v}{u+v}.$$

Da nun a von u und v unabhängig ist, erhält man

$$\frac{\partial b}{\partial u} = -\,0{,}86 \cdot 10^{-4}\,\frac{2v}{(u+v)^2}, \quad \frac{\partial b}{\partial v} = 0{,}86 \cdot 10^{-4}\,\frac{2u}{(u+v)^2},$$

demnach

$$b = -\,0{,}86 \cdot 10^{-4}\,\frac{u-v}{u+v}$$

und

$$a = 0{,}86 \cdot 10^{-4}.$$

Es ist also die elektromotorische Kraft der thermoelektrischen Kombination

$$E_2 = 0{,}86 \cdot 10^{-4}(T_1 - T_2)\lg\frac{c_2}{c_1}. \tag{18}$$

Dies ist derselbe Wert, zu dem auch Hr. Nernst gelangt ist.[1]) Gleichzeitig bekommt man die in zwei gegengeschalteten Konzentrationsgefällen einer verdünnten Lösung von den Temperaturen T_1 und T_2 wirkenden elektromotorischen Kräfte

$$e_c^{T_1} - e_c^{T_2} = 0{,}86 \cdot 10^{-4}\,\frac{u-v}{u+v}\,(T_1 - T_2)\lg\frac{c_1}{c_2},$$

folglich auch die elektromotorische Kraft eines Konzentrationsgefälles von der Temperatur T

$$e_c^{T} = 0{,}86 \cdot 10^{-4}\,\frac{u-v}{u+v}\,T\lg\frac{c_1}{c_2}, \tag{19}$$

welche von Hrn. Nernst auf Grund der Hypothese gefunden wurde, daß die Stromleitung in Elektrolyten durch elektrisch geladene Ionen geschieht.

1) W. Nernst, l. c. p. 171.

Wir haben hierbei der Einfachheit halber u und v von Temperatur und Konzentration unabhängig angenomm

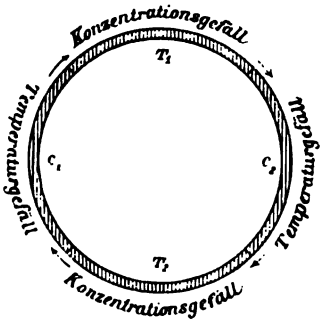


Fig. 4.

was bekanntlich der Wahrheit n ganz entspricht; die entsprech Korrektion läßt sich stets le einführen.

Nunmehr sind wir in Stand gesetzt, die elektrom rische Kraft des *elektrodenl elektrolytischen Thermoelementes* berechnen. Dieses besteht einer verdünnten Lösung, in an zwei Stellen verschiedener T peratur Konzentrationsgefälle h schen (vgl. Fig. 4); es sind also zwei Konzentrationsgefälle den Temperaturen T_1 und T_2, andererseits zwei Tempera gefälle bei den Konzentrationen c_1 und c_2 vorhanden. direkte thermodynamische Berechnung dieses Elementes w für die elektromotorische Kraft den Wert Null ergeben, man schon aus dem Vorigen ohne weiteres ersieht. ganze elektromotorische Kraft E_3 dieses Elementes ist thermoelektrischen Ursprunges, sie ist ganz unabhängig den etwa im Element vorkommenden Prozessen. Di Element bildet also das *vollkommene Seitenstück zu dem metallischen Thermoelement.*

Da die elektromotorischen Kräfte der beiden Tempera gefälle, die sich nur durch die Konzentration unterschei einander gleich sind und sich aufheben, bleiben nur die beiden Konzentrationsgefälle, und es folgt aus (19)

$$E_3 = 0{,}86 \cdot 10^{-4} \frac{u - v}{u + v} (T_1 - T_2) \lg \frac{c_1}{c_2}. \tag{20}$$

So zeigt sich dieses Thermoelement zugleich als vollständ *Gegenstück* zu den metallischen. Die ganze elektromotori Kraft rührt von den „Lötstellen" her, und der Peltiere ist bloße Wärmeproduktion und gar nicht Transportwirk

Brünn, den 6. April 1905.

(Eingegangen 14. April 1905.)

3. *Entwurf einer allgemeinen Theorie elektrolytischer Lösungskonstanten und Spannungsreihen, sowie der Löslichkeit und Dissoziation von Säuren und Basen;* von C. Fredenhagen.

Unter einer elektrolytischen Spannungsreihe wollen wir eine Anordnung der chemischen Elemente verstehen nach der Größe ihrer elektrolytischen Lösungstensionen[1]) gegen ein gegebenes Lösungsmittel, oder was auf dasselbe hinauskommt, nach der Größe der elektrischen Potentiale, die sie gegen das gleiche Lösungsmittel und bei gleicher Konzentration der zugehörigen Ionen zeigen.

Nähere Kenntnis besitzen wir bisher nur von der elektrolytischen Spannungsreihe der Elemente gegen wässerige Lösungen. Diese Wasserspannungsreihe, wie wir sie kurz bezeichnen können, fällt nun im großen und ganzen mit der Voltaschen Spannungsreihe der sogenannten Berührungs- oder Kontaktelektrizität zusammen, die sich aus den elektrischen Potentialen ergibt, die die einzelnen Elemente gegeneinander zeigen, wenn man sie direkt miteinander in Berührung bringt. Vornehmlich das Zusammenfallen dieser beiden Spannungsreihen und zugleich der Mangel an exakten Untersuchungen über elektrolytische Potentiale der Elemente gegen nichtwässerige Lösungen hat es bewirkt, daß man bis in die neueste Zeit hinein die Anschauung verbreitet findet, daß es überhaupt nur eine Spannungsreihe der Elemente gäbe, die man wohl durch eine verschiedene Verwandtschaft der Elemente zur Elektrizität zu erklären versucht hat. Neuere Untersuchungen[2]) haben jedoch mit ziemlicher Sicherheit ergeben, daß bei der sogenannten Berührungselektrizität eine an den Elementen haftende wässerige Flüssigkeitsschicht die ausschlaggebende Rolle spielt, wodurch natürlich

1) Über die Bedeutung des Begriffes der elektrolytischen Lösungstensionen vgl. W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 129. 1889, sowie diese Abhandlung p. 292.

2) W. Gaede, Ann. d. Phys. 14. p. 641. 1904; H. Greinmacher, Ann. d. Phys. 16. p. 708. 1905.

das ungefähre Zusammenfallen der Wasserspannungsreihe mit der Spannungsreihe der Berührungselektrizitäten hinreichend erklärt ist. Daß beide Spannungsreihen einander nicht vollständig decken, liegt wohl besonders daran, daß bei der Berührungselektrizität in der adhärierenden Flüssigkeitsschicht keine definierte Ionenkonzentration vorhanden ist. Was nun die verschiedene Verwandtschaft der Elemente zur Elektrizität als Ursache der Spannungsreihe anbetrifft, so ist es heute auf keine Weise möglich, irgend ein Maß für diese Verwandtschaft anzugeben, es sei denn, daß man die Verwandtschaft zur Elektrizität durch ihre Potentialdifferenzen gegen ein gegebenes Lösungsmittel und bei gleichen Konzentrationen der zugehörigen Ionen, das ist aber durch eine elektrolytische Spannungsreihe definiert, wodurch man aber auf eine Erklärung dieser verzichtet.

An sich wäre es natürlich denkbar, daß die elektrolytischen Lösungstensionen der Elemente gegen verschiedene Lösungsmittel die gleichen Werte besäßen; aber irgend ein Grund, daß dies der Fall sein müßte, ist bisher nicht ersichtlich. Die Resultate der Erfahrung gehen im Gegenteil, wie es auch von vornherein wahrscheinlich ist, dahin, daß die Werte der elektrolytischen Lösungstensionen der einzelnen Elemente von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschieden sind. Von vergleichenden Messungen der Potentiale eines gegebenen Elementes gegen verschiedene Lösungsmittel sind besonders die Arbeiten von H. C. Jones[1]) und L. Kahlenberg[2]) zu erwähnen. In der sehr exakt durchgeführten Arbeit von H. C. Jones ist der Nachweis erbracht, daß die elektrolytische Lösungstension des metallischen Silbers gegen Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und Aceton verschiedene Werte besitzt und beispielsweise gegen Wasser ungefähr 45 mal größer als gegen Methylalkohol ist. Die Arbeiten von L. Kahlenberg haben den Kreis der untersuchten Lösungsmittel bedeutend erweitert und in allen Fällen eine Abhängigkeit der elektrolytischen Lösungstensionen von der Natur der Lösungsmittel ergeben. Zu dem gleichen Resultat können wir übrigens auf rein

1) H. C. Jones, Zeitschr. f. phys. Chem. 14. p. 346. 1894.

2) L. Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. 3. p. 379. 1899 und 4. p. 709. 1900.

chemischem Wege gelangen, da wir das chemische Verhalten der Elemente gegen ein Lösungsmittel immer als eine Folge ihrer elektrolytischen Lösungstensionen gegen dieses Lösungsmittel auffassen können, und da es bekannt ist, daß sich die einzelnen Elemente gegen verschiedene Lösungsmittel sehr verschieden verhalten.

Versuche, die elektrolytischen Spannungsreihen und die Werte der einzelnen Lösungstensionen mit irgend welchen anderweitig bekannten Eigenschaften des betreffenden, aus einem chemischen Element und einem Lösungsmittel zusammengesetzten Systems in Beziehung zu bringen, sind bisher, wenigstens mit klarer Erkenntnis der Sachlage, überhaupt nicht gemacht worden. Jedoch liegen einige Tatsachen vor, die einen Versuch in dieser Richtung als aussichtsreich erscheinen lassen. Vor allem ist hier die Entdeckung Ritters zu nennen, daß die Reihenfolge der Metalle in der Voltaschen, oder, wie wir präziser sagen können, in der Wasserspannungsreihe zusammenzufallen scheint mit der Reihenfolge ihrer chemischen Verwandtschaften zum Sauerstoff. Seit dieser nunmehr über 100 Jahre alten Entdeckung Ritters hat man zwischen der Reihenfolge der Verwandtschaften der Metalle zum Sauerstoff und ihrer Stellung in der Wasserspannungsreihe nicht nur irgend einen ursächlichen Zusammenhang vermutet, sondern in ihnen sogar kurzer Hand eine Identität gesehen. Trotzdem aber ist es bis heute noch nicht gelungen, das immerhin auffällig nahe Zusammenfallen dieser Verwandtschafts- und Spannungsreihe in einer exakten Weise zu erklären.

Ganz analog, wie die Wasserspannungsreihe der metallischen Elemente ihren Verwandtschaften zum Sauerstoff parallel geht, so entspricht für das gleiche Lösungsmittel die Spannungsreihe der nichtmetallischen Elemente: S, J, Br, Cl, F der Reihenfolge ihrer Verwandtschaften zum Wasserstoff. Es läßt sich jedoch ohne weiteres zeigen, daß ein so ganz direkter Zusammenhang zwischen diesen Verwandtschafts- und Spannungsreihen nicht vorhanden ist, und daß zwischen ihnen keinesfalls eine Identität besteht. Zunächst ist es schwierig, eine Erklärung dafür zu finden, weshalb für einige Elemente ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff, für andere die zum Wasserstoff für ihre Stellung in der Wasserspannungsreihe ausschlaggebend ist.

Aber auch bei diesem doppelten Einteilungsprinzip ist es nicht möglich, alle chemischen Elemente in die Spannungsreihe einzuordnen, wie man leicht sieht, wenn man etwa die Elemente As, B, P, N, C nach ihren Verwandtschaften zum Sauerstoff bezüglich zum Wasserstoff in die Spannungsreihe einzuordnen versucht. Bei einigen dieser Elemente ist es schon schwierig zu entscheiden, ob man sie zu den „metallischen" oder den „nichtmetallischen" Elementen rechnen soll, da zwischen diesen beiden Gruppen von Elementen keineswegs ein scharf definierter Unterschied besteht. Aber wie man auch entscheiden mag, man gelangt stets zu Resultaten, die zu der Erfahrung in scharfem Gegensatz stehen. Denn die soeben angeführten Elemente haben gegen Wasser überhaupt keine merkliche elektrolytische Lösungstension, obwohl sie sowohl zum Sauerstoff, wie zum Wasserstoff ziemlich erhebliche Verwandtschaften besitzen. Es folgt hieraus, daß weder die Affinität der metallischen Elemente zum Sauerstoff noch die der nichtmetallischen zum Wasserstoff die Stellung dieser Elemente in der Wasserspannungsreihe allein bestimmen kann, sondern daß notwendig andere Faktoren gleichzeitig berücksichtigt werden müssen.

Wir werden im folgenden den Nachweis führen, daß die elektrolytische Lösungstension irgend eines Elementes gegen irgend ein Lösungsmittel durch die Differenz seiner Affinitäten zu den Komponenten dieses Lösungsmittels bedingt ist, daß also z. B. die Stellung der Elemente in der Wasserspannungsreihe von dem Betrage der Differenz ihrer Affinitäten zur Hydroxylgruppe und zum Wasserstoff abhängt. Der Gang der Rechnung, der zunächst über eine Reihe von Voruntersuchungen führen muß, ergibt zugleich bestimmte Ausdrücke für die Löslichkeit und Dissoziation von Säuren und Basen, wobei wir die Verbindung eines Elementes mit dem kathodischen Bestandteil des Lösungsmittels ganz allgemein als Säure und die mit dem anodischen als Base bezeichnen wollen. Der Übersichtlichkeit halber entwickeln wir die Rechnungen für den denkbar einfachsten Fall eines aus zwei einwertigen Elementen gebildeten Lösungsmittels und eines dritten ebenfalls einwertigen Elementes, dessen elektrolytische Lösungstension gegen das aus den beiden ersten Elementen gebildete Lösungsmittel berechnet werden soll. Voraussetzung ist hierbei zunächst, daß

as Lösungsmittel selbst elektrolytisch dissoziiert ist, da wir
n einem anderen Falle nicht von einer elektrolytischen Lösungs-
ension sprechen könnten. Die Bedeutung dieser Voraussetzung
nd die Änderungen, die eintreten, wenn sie nicht oder nur
ilweise erfüllt ist, werden wir weiter unten näher dis-
utieren. Es sei noch bemerkt, daß die Abhandlung in drei
Hauptteile angeordnet ist, in denen die Gleichungen getrennt
umeriert sind.

I.

Gleichgewichtsbedingungen zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase des reinen Lösungsmittels.

Es sei gegeben ein Lösungsmittel (KA), das nach der Gleichung $K + A = (KA)$ aus den beiden Komponenten K und A zusammengesetzt ist. Über dem Lösungsmittel befinde sich ein gesättigter Dampf, so daß die chemischen Potentiale der ungespaltenen Verbindung (KA) in Gas- und Flüssigkeitsphase einander gleich sind:

1) $$\mu(KA)_g = \mu(KA)_f.$$

Hierin bedeute μ das Zeichen für die chemischen Potentiale und g und f die Gas- bez. Flüssigkeitsphase.

In beiden Phasen befinde sich die Verbindung (KA) im Gleichgewicht mit ihren Spaltungsprodukten. In der Gasphase sei eine gewöhnliche, in der Flüssigkeitsphase dagegen eine elektrolytische Dissoziation vorhanden. Die entsprechenden Gleichgewichte sind durch die Gleichungen gegeben:

2) $$\mu(K) + \mu(A) = \mu(KA)_g,$$

3) $$\mu(\overset{+}{K}) + \mu(\overset{-}{A}) = \mu(KA)_f.$$

Da wir die Gültigkeit der Gas- und des Massenwirkungsgesetzes voraussetzen, können wir diese Gleichungen auch in folgender Form schreiben:

2a) $$c(K) \cdot c(A) \cdot k_1 = c(KA),$$

3a) $$C(\overset{+}{K}) \cdot C(\overset{-}{A}) \cdot k'_1 = C(KA).$$

Hierin bedeutet $C(KA)$ die aktive Menge des Lösungsmittels, da man bei einer Flüssigkeit von einer Konzentration schlechthin nicht sprechen kann; im übrigen bedeuten c und C die Konzentrationen der betreffenden Stoffe in der Gas- bez. Flüssig-

keitsphase und k_1 und k_1' die Affinitätskonstanten der betreffenden Reaktionen.

Die Bedingung, daß in der Flüssigkeitsphase keine gewöhnliche, sondern eine elektrolytische Dissoziation vorhanden sein soll, findet ihren Ausdruck in der Gleichung:

$$C(\overset{+}{K}) = C(\overset{-}{A}). \tag{4}$$

Diese Bedingungsgleichung besagt, daß die Spaltungsprodukte der Flüssigkeitsphase nicht einzeln, sondern nur gemeinsam und in äquivalenten Mengen in die Lösung gebracht oder aus ihr entfernt werden können, was wir mit anderen Worten damit ausdrücken können, daß zwischen ihnen eine binär-äquivalente Koppelung besteht.

Aus (1) bis (3) folgt:

$$\mu(K) + \mu(A) = \mu(\overset{+}{K}) + \mu(\overset{-}{A}). \tag{5}$$

Da sich nach Gleichung (4) die Konzentrationen der Ionen $\overset{+}{K}$ und $\overset{-}{A}$, und damit ihre chemischen Potentiale nur in dem gleichen Sinne ändern können, so ergibt sich, daß, sobald der Gleichung (5) in irgend einer Weise genügt ist, zwischen beiden Phasen kein weiterer Austausch der Komponenten stattfinden kann, so daß Gleichung (5) die Gleichgewichtsbedingung zwischen beiden Phasen darstellt.

Wenn die Bedingungsgleichung (4) nicht vorhanden wäre, wenn also auch in der Flüssigkeitsphase nur eine gewöhnliche Dissoziation vorliegen würde, so wäre nur dann Gleichgewicht zwischen beiden Phasen vorhanden, wenn die chemischen Potentiale der beiden Komponenten K und A nach dem Verteilungssatze[1]) in jeder der beiden Phasen gleiche Werte besäßen:

$$\begin{cases} \mu(K)_g = \mu(K)_f, \\ \mu(A)_g = \mu(A)_f. \end{cases} \tag{6}$$

Sobald aber die Bedingungsgleichung (4) in der einen Phase aufrecht erhalten bleiben muß, stellt Gleichung (6) einen zwar möglichen aber keineswegs mehr notwendigen Spezialfall der durch Gleichung (5) gegebenen Gleichgewichtsbedingung dar. Dasselbe gilt, wenn im Falle elektrolytischer Lösungen

1) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 8. p. 110. 1891.

Gleichung (4) die allgemeinere Fassung annimmt: Summe der Kationen gleich Summe der Anionen. Denn das Vorhandensein einer elektrolytischen Dissoziation bedeutet immer eine binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte, so daß in einer Phase mit elektrolytischer Dissoziation die chemischen Potentiale aller Spaltungsprodukte nur in demselben Sinne geändert werden können. Wir gelangen somit zu dem allgemeinen Resultat: Im Falle der Verteilung einer Verbindung zwischen zwei Phasen, bei dem in der einen Phase eine gewöhnliche, in der anderen eine elektrolytische Dissoziation vorliegt, besteht zwischen beiden Phasen Gleichgewicht, wenn die chemischen Potentiale der ungespaltenen Verbindung und die Summen der chemischen Potentiale ihrer Komponenten in beiden Phasen gleiche Werte besitzen.

Bedeutung der für das Vorhandensein einer elektrolytischen Dissoziation charakteristischen Bedingungsgleichung: Summe der Kationen gleich Summe der Anionen.

Über die Bedeutung der Gleichung (4), die im Falle, daß nicht ein reines Lösungsmittel, sondern eine Lösung vorliegt, die allgemeinere Form annimmt: „Summe der Kationen gleich Summe der Anionen", müssen noch einige Worte gesagt werden. Diese Bedingungsgleichung setzt das Vorhandensein irgend welcher Kräfte voraus, die sie aufrecht erhalten. Ob diese Kräfte elektrischer oder irgend welcher anderer Art sind, ist dabei für das Bestehen dieser Bedingungsgleichung an sich völlig belanglos. Wenn uns nun die Natur dieser Kräfte vorläufig auch noch unbekannt ist (vgl. p. 309), so können wir doch eines über sie mit Sicherheit aussagen, nämlich, daß sie nicht unendlich groß sein können. Für den Fall, daß Gleichung (6) als Spezialfall der Gleichung (5) erfüllt ist, besteht zwischen beiden Phasen für keines der beiden Spaltungsprodukte ein Potentialunterschied, so daß bei einem eventuellen Transport dieser Spaltungsprodukte aus der einen Phase in die andere keine Arbeit gewonnen werden könnte.

Wenn Gleichung (6) nicht erfüllt ist, so sind bezüglich beider Stoffe Potentialunterschiede zwischen beiden Phasen vorhanden, und es könnte demnach bei ihrem Ausgleich eine gewisse Arbeit gewonnen werden, deren Betrag von der Größe

dieser Potentialunterschiede abhängen würde. Durch das Bestehen der Bedingungsgleichung (4) wird jedoch der Ausgleich der nach Gleichung (5) bestehenden Potentialunterschiede verhindert. Da die Kräfte, welche Gleichung (4) bedingen, einen endlichen Betrag nicht überschreiten können, so muß zwischen ihnen und den Kräften, welche die Gleichheit der Potentiale der einzelnen Komponenten in beiden Phasen bewirken wollen, ein gewisser Ausgleich stattfinden. Je nach dem Verhältnis dieser beiden Kräfte muß somit eine mehr oder weniger erhebliche Abweichung von Gleichung (4) vorhanden sein, und nur im Falle der Gültigkeit von Gleichung (6) kann diese Abweichung gleich Null werden. Gleichung (4) hat somit nur den Charakter einer Grenzbedingung, und die Summe der positiven Spaltungsprodukte braucht der Summe der negativen nur mit einer gewissen Annäherung gleich zu sein.

Für unsere folgenden Betrachtungen setzen wir zunächst voraus, daß die vorhandenen Abweichungen von Gleichung (4) so gering sind, daß wir sie, wie es z. B. bei wässerigen Lösungen von gewöhnlicher Temperatur nach der Erfahrung zutrifft, praktisch vernachlässigen können. Die Gleichgewichtsverhältnisse, die der zunehmenden Ungültigkeit von Gleichung (4) entsprechen, werden wir im Abschnitt III erörtern.

Definition des Begriffes der elektrolytischen Lösungs- oder Verteilungskonstanten sowie neue Formulierung der Gleichgewichtsbedingung (5).

Da die Gasgesetze nach Voraussetzung gültig sind, so können wir die chemischen Potentiale der einzelnen Komponenten durch folgende Ausdrücke ersetzen:

$$(7)\qquad \begin{cases} \mu(K) = RT\ln c(K) - k_{(K)}, \\ \mu(A) = RT\ln c(A) - k_{(A)}, \\ \mu(\overset{+}{K}) = RT\ln c(\overset{+}{K}) - k_{\overset{+}{(K)}}, \\ \mu(\overset{-}{A}) = RT\ln c(\overset{-}{A}) - k_{\overset{-}{(A)}}, \end{cases}$$

Hierin bedeuten $k_{(K)}$, $k_{(A)}$, $k_{\overset{+}{(K)}}$ und $k_{\overset{-}{(A)}}$ Konstante, welche den betreffenden Stoffen in den betreffenden Phasen charakteristisch sind. Wir setzen weiter:

$$3) \qquad \begin{cases} k_{(K)} - k_{(K)}^{+} = RT\ln P_K, \\ k_{(A)} - k_{(A)}^{-} = RT\ln P_A. \end{cases}$$

Hierin bedeuten P_K und P_A zwei neue sowohl von den betreffenden Stoffen wie von der Beschaffenheit beider Phasen abhängende Konstante.

Wenn wir nunmehr die Gültigkeit der Gleichung (4) berücksichtigen, nach der ein Transport der Stoffe K und A aus der einen Phase in die andere nur in äquivalenten Mengen stattfinden kann, so folgt aus Gleichung (5) die Gleichung:

$$5a) \qquad RT\ln\frac{P_K \cdot c(K)}{C_K^{+}} = -RT\ln\frac{P_A \cdot c(A)}{C_A^{-}}.$$

Diese Gleichung stellt natürlich nichts anderes dar als eine besondere Form der Gleichung (5). Man sieht, daß die einzelnen Ausdrücke in dieser Gestalt mit der bekannten Nernstschen Formel nahe zusammenfallen. Der einzige Unterschied ist nur der, daß Nernst[1]) seine Formel auf feste Stoffe bezieht, wobei er den Ausdruck $P_{(K)} \cdot c(K)$ in eine Konstante zusammenfassen konnte, der er den Namen der elektrolytischen Lösungstension des betreffenden Stoffes gegeben hat. Die obige Form trägt der variabelen Konzentration der Stoffe Rechnung, und in Analogie mit den gewöhnlichen Verteilungskonstanten können wir P_K und P_A als elektrolytische Verteilungs- oder auch Lösungskonstante bezeichnen.[2])

Der Gang der Ableitung zeigt, daß die elektrolytischen Verteilungskonstanten in gleicher Weise wie die gewöhnlichen Verteilungskonstanten sowohl von der Natur des zu verteilenden Stoffes wie von der Beschaffenheit beider Phasen abhängen. Für den Fall, daß wir nur die Flüssigkeitsphase variieren, und als andere Vergleichsphase stets die Gasphase wählen, hängen die relativen Werte der Verteilungskonstanten nur von zwei Faktoren ab, von der Natur des zu verteilenden Stoffes und von der Beschaffenheit der Flüssigkeitsphase. Dieser Fall liegt vor, wenn wir in der gewöhnlichen Weise das elektrolytische Potential eines Stoffes gegen ein gegebenes Lösungs-

1) W. Nernst, l. c.

2) Vgl. V. Rothmund, Zeitschr. f. phys. Chem. 31. p. 69. 1899.

mittel bestimmen. Daß eine Variation des Lösungsmittels verschiedene Werte der Konstanten ergibt, ist hiernach natürlich ebenso wahrscheinlich, als daß ein Stoff gegen verschiedene Lösungsmittel verschiedene Löslichkeiten zeigt.

Nach dem Verteilungssatze ist die Verteilungskonstante eines Stoffes in einem gegebenen Lösungsmittel von der Gegenwart anderer Stoffe unabhängig. Nernst hat darauf hingewiesen[1]), daß dieser Satz auch für die elektrolytischen Verteilungskonstanten gültig ist, da wir z. B. für das Potential des Silbers gegen wässrige Silbernitrat, -chlorid oder Acetatlösungen bei gleichen Silberionenkonzentrationen gleiche Werte finden. Dies gilt jedoch nur insoweit, als die Zusätze die Natur des Lösungsmittels nicht oder wenigstens nicht in praktisch merklicher Weise ändern. In welcher Weise wir eine solche Änderung der Natur eines Lösungsmittels exakt formulieren können, wissen wir vorläufig nicht, aber die Existenz solcher nur durch eine Änderung des Lösungsmittels zu erklärender Löslichkeitsbeeinflussungen ist experimentell sichergestellt.[2]) Das gleiche gilt für die elektrolytischen Verteilungskonstanten, und der Verfasser hat an anderer Stelle einige Fälle zusammengestellt, in denen die durch Zusätze fremder Stoffe bewirkten Potentialänderungen nur durch die Annahme einer Änderung der Natur des Lösungsmittels erklärt werden können.[3]) Abweichungen dieser Art treten jedoch nur in konzentrierteren Lösungen auf, und wir setzen im folgenden voraus, daß wir es nur mit verdünnten Lösungen zu tun haben, in denen eine Änderung der Natur des Lösungsmittels nicht in merklicher Weise vorhanden ist.

Über den absoluten Nullpunkt und die Festsetzung eines praktischen Nullpunktes für die folgenden Untersuchungen.

Das Bestehen der Bedingungsgleichung (4) oder allgemein das Vorhandensein der binär-äquivalenten Koppelung der Spaltungsprodukte in der Flüssigkeitsphase bringt es mit sich, daß wir auf keine experimentelle Weise die Arbeit ermitteln

1) W. Nernst, l. c.
2) Vgl. u. a. G. Geffcken, Zeitschr. f. phys. Chem. 49. p. 257. 1904.
3) C. Fredenhagen, Zeitschr. f. anorg. Chem. 29. p. 428. 1902.

können, die dem Transport einer einzelnen Komponente aus der einen in die andere Phase entspricht, sondern daß wir stets nur die Arbeit bestimmen können, die dem gleichzeitigen Transport äquivalenter Mengen beider Komponenten entspricht. Andererseits bedingt die binär-äquivalente Koppelung, daß wir diese Arbeit direkt als elektrische Energie messen können. Wenn es sich z. B. um den vorhin betrachteten Fall der aus einem reinen Lösungsmittel und ihren Spaltungsprodukten bestehenden beiden Phasen handelt, und wir uns zwei aus den Stoffen K und A von den gegebenen Konzentrationen gebildete Elektroden und die flüssige Verbindung $(K\,A)$ als elektrolytischen Leiter denken, so erhalten wir die der Bildung der flüssigen Verbindung $(K\,A)$ aus den Komponenten K und A bei den gegebenen Konzentrationen dieser Spaltungsprodukte entsprechende Arbeit in der Form:

$$(9) \qquad W = e.f. = RT\ln\frac{P_K \cdot c(K)}{C_{\overset{+}{K}}} + RT\ln\frac{P_A \cdot c(A)}{C_{\overset{-}{A}}}.$$

Hierin bedeutet e die elektromotorische Kraft und f die Faradaysche Konstante.

Wir sehen aus dieser Gleichung, daß die elektrolytischen Verteilungskonstanten P_K und P_A bei gleichen Konzentrationen der beiden Stoffe in der Gas- sowohl wie in der Flüssigkeitsphase den Teil der Arbeit bestimmen, der bei ihrer Vereinigung zu flüssigem $(K\,A)$ von K und A einzeln geleistet wird. Da es, wie schon bemerkt, experimentell unmöglich ist, den Arbeitsanteil eines dieser Stoffe, und damit die Werte von P_K und P_A einzeln zu bestimmen, so können wir stets eine dieser beiden Konstanten willkürlich wählen und nach ihr die andere so bestimmen, daß die Gesamtarbeit W ungeändert bleibt, ohne daß es auf einem direkten experimentellen Wege möglich wäre, zu beweisen, daß die gewählten Konstanten den Tatsachen nicht entsprächen.

Es gibt jedoch einige indirekte Methoden, die einen Schluß auf die Absolutwerte dieser Verteilungskonstanten zulassen. Ein näheres Eingehen auf diese Methoden würde an dieser Stelle zu weit führen, und wir wollen hier nur eine bisher wohl noch nicht gemachte Überlegung anstellen, die gleichfalls einen Schluß auf die Absolutwerte der Verteilungs-

konstanten gestattet. Die Arbeit W wird offenbar durch die Vereinigung der beiden Komponenten K und A zu flüssigem (KA) erzeugt. Es ist nun sehr plausibel anzunehmen, oder nach dem Prinzip der Gleichheit von Aktio und Reaktio sogar selbstverständlich, daß beide Komponenten, gleiche Konzentrationen vorausgesetzt, gleiche Teile der Gesamtarbeit leisten. Dies aber würde die Gleichheit von P_K und P_A bedingen:

$$P_K = P_A. \tag{10}$$

Ganz allgemein würde aus dieser Betrachtung folgen, daß die Komponenten einer Verbindung gegen eine aus dieser Verbindung ohne weitere Zusätze gebildete Flüssigkeitsphase gleiche elektrolytische Verteilungskonstanten besitzen.

Sobald wir diesen Schluß als berechtigt anerkennen, gelangen wir zu folgendem Ergebnis über die Lage des absoluten Nullpunktes. Aus Gleichung (5a) folgt, daß die Spaltungsprodukte gegen die Flüssigkeitsphase das Potential Null geben, wenn der Gleichung genügt ist:

$$R\,T \ln \frac{P_K \cdot c(K)}{C\overset{+}{K}} = -\,R\,T \ln \frac{P_A \cdot c(A)}{C\overset{-}{A}} = 0, \tag{11}$$

d. h. wenn:

$$\frac{P_K \cdot c(K)}{C\overset{+}{K}} = \frac{P_A \cdot c(A)}{C\overset{-}{A}} = 1. \tag{11a}$$

Da nun die Gleichheit der Ionenkonzentrationen $\overset{+}{K}$ und $\overset{-}{A}$ aus (4), die der elektrolytischen Lösungskonstanten P_K und P_A aus (10) folgt, so ergibt sich, daß das Potential Null erreicht ist, wenn:

$$c(K) = c(A). \tag{12}$$

Das in den Gleichungen (10) bis (12) enthaltene Resultat besagt in Worten: Bei einem aus einem reinen elektrolytisch dissoziierten Lösungsmittel, seinem gesättigten gewöhnlich dissoziierten Dampf und den mit ihnen im Gleichgewicht befindlichen Spaltungsprodukten gebildeten System besteht zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase das Potential Null, sobald in der Gasphase die Konzentrationen der beiden Spaltungsprodukte einander gleich sind.

Für Wasser liegt der auf diese Weise definierte Nullpunkt des Potentiales um ungefähr 0,35 Volt nach der nega-

tiven Seite von dem Potential einer Wasserstoffelektrode in normaler Wasserstoffionenkonzentration entfernt, denn die Wasserstoffionenkonzentration in reinem Wasser ist nur ungefähr $1 . 10^{-7}$ normal, und der Partialdruck des Wasserstoffs in reinem Wasserdampf beträgt nur etwa $1 . 10^{-25}$ Atm. Es mag noch bemerkt werden, daß dieser Nullpunkt nur um einige Hundertstel Volt von dem Nullpunkt entfernt liegt, zu dem kürzlich Billitzer[1]) auf experimentellem Wege gelangt ist.

Wir wollen uns an dieser Stelle jedoch nicht in eine Diskussion über die Berechtigung des in obiger Weise definierten Nullpunktes einlassen, sondern für unsere folgenden Betrachtungen, für die die Wahl eines anderen Nullpunktes nur das Hinzutreten einer Konstanten bedeuten würde, einfach festsetzen, daß wir für jedes gegebene Lösungsmittel dasjenige Potential zum Nullpunkt wählen, das einer in das reine Lösungsmittel getauchten Elektrode entspricht, welche sich mit einer die Spaltungsprodukte des Lösungsmittels in gleichen Konzentrationen enthaltenden Gasphase im Gleichgewicht befindet.

Bezüglich der Absolutwerte von P_K und P_A folgt aus den Gleichungen (10) und (11a):

$$P_K = P_A = \sqrt{\frac{C\overset{+}{K} . C\overset{-}{A}}{c(\overset{+}{K}) . c(\overset{-}{A})}}, \tag{13}$$

oder mit Rücksicht auf die Gleichungen (2a) und (3a):

$$P_K = P_A = \sqrt{\frac{C(KA) . k_1}{c(KA) . k_1'}}. \tag{14}$$

Wir werden später sehen, daß beim Fehlen dissoziierender Kräfte in der Flüssigkeitsphase die Gleichung besteht:

$$\frac{C(KA)}{c(KA)} = \frac{k_1}{k_1'}.$$

Wenn nun die aktive Menge eines Lösungsmittels seinem Dampfdruck nicht nur proportional, sondern gleich zu setzen wäre, so würden wir das Resultat erhalten, daß die elektrolytischen Lösungskonstanten der Komponenten eines Lösungsmittels gleich 1 sind:

$$P_K = P_A = 1 .$$

1) J. Billitzer, Ann. d. Phys. 11. p. 902. 1903.

Experimentelle Daten, die es gestatteten, aus den Gleichungen (13) und (14) die elektrolytischen Lösungskonstanten P_K und P_A zu berechnen, liegen bisher nicht vor; doch werden wir kaum fehl gehen, wenn wir annehmen, daß ihre Werte von 1 nicht sehr verschieden und eventuell sogar gleich 1 sind.

Einfluß der sogenannten neutralen Löslichkeit der Bestandteile der Gasphase auf die gewonnenen Gleichgewichtsbedingungen.

Wir wissen, daß Jod, um ein bestimmtes Beispiel zu nehmen, gegen Wasser nicht nur eine elektrolytische, sondern auch eine gewöhnliche, sogenannte neutrale Löslichkeit besitzt. Theoretisch werden wir annehmen müssen, daß dasselbe von jeder beliebigen Kombination von Element und Lösungsmittel gilt, wenn auch die praktischen Werte der betreffenden neutralen Löslichkeiten in vielen Fällen unmeßbar klein sind. Wir wollen nun untersuchen, inwiefern die Mitberücksichtigung dieser neutralen Löslichkeiten die vorhin aufgestellten Gleichgewichtsbedingungen zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase verändert.

Es ist zunächst zu bemerken, daß für die neutral gelösten Stoffe das Henrysche Gesetz und der Verteilungssatz gelten, so daß zwischen ihnen und den betreffenden Stoffen in der Gasphase Gleichgewicht besteht, wenn die chemischen Potentiale aller einzelnen Komponenten der Gasphase gleiche Werte haben, wie die chemischen Potentiale der entsprechenden neutral gelösten Stoffe in der Flüssigkeitsphase. Hieraus ergibt sich, daß die Gleichgewichtsbedingungen zwischen den neutral gelösten Stoffen und den elektrolytischen Spaltungsprodukten der Flüssigkeitsphase genau die gleiche Gestalt haben, wie die vorhin entwickelten zwischen den letzteren und den Bestandteilen der Gasphase.

Es bedeutet dies, daß derartige neutrale Lösungen, wie also auch eine wässerige Jod- oder Wasserstofflösung, in elektrischer Beziehung kein homogenes einphasiges, sondern ein inhomogenes zweiphasiges Gebilde darstellen, und es ist ja bekannt, daß neutral gelöstes Jod oder neutral gelöster Wasserstoff in einer wässerigen Lösung dieselben reduzierenden Kräfte ausüben, d. h. gegen das Lösungsmittel dieselbe elektrolytische

Lösungstension besitzen, wie die betreffenden Komponenten der Gasphase, mit denen sie nach dem Henryschen Gesetz im Verteilungsgleichgewicht stehen.

Die Mitberücksichtigung der neutral gelösten Stoffe würde somit dasselbe bedeuten, als wenn noch eine dritte Phase mit gewöhnlicher Dissoziation vorhanden wäre, die mit der Gasphase im Verteilungsgleichgewicht stünde; sie bedingt daher keine Änderung der Form der Gleichgewichtsbedingung zwischen Gasphase und der elektrolytischen Dissoziation der Flüssigkeitsphase, vorausgesetzt natürlich, daß die neutrale Löslichkeit nicht etwa den Eintritt neuer Reaktionen wie z. B. die Bildung von Trijodionen, bedingt. Neutral gelöste Stoffe haben somit auf die Werte der elektrolytischen Lösungskonstanten keinen Einfluß, und für den Zweck der vorliegenden Abhandlung können wir somit die neutralen Löslichkeiten unberücksichtigt lassen. Über den Unterschied zwischen neutraler und elektrolytischer Löslichkeit vgl. überdies die Anmerkung p. 311.

II.

Gleichgewichtsbedingungen zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase, wenn außer den beiden Komponenten des Lösungsmittels ein dritter Stoff E vorhanden ist.

Wir gehen nunmehr dazu über, die Bedingungen des Gleichgewichtes in der Gas- und der Flüssigkeitsphase und zwischen ihnen beiden für den Fall zu entwickeln, daß sich außer den beiden Komponenten des Lösungsmittels noch ein dritter Stoff E an dem Gleichgewicht beteiligt. Um die Verhältnisse möglichst einfach zu gestalten, nehmen wir an, daß sich nur die drei möglichen einwertigen Verbindungen (KA), (EA) und (EK) bilden. Wir werden später sehen, daß sich die Erweiterung auf die Bildung mehrwertiger Verbindungen sehr einfach gestaltet.

In der Gasphase liege eine gewöhnliche Dissoziation vor. Wenn wir nun zu den Komponenten des Lösungsmittels K und A den Stoff E hinzufügen, so finden in ihr folgende Reaktionen statt:

(1) $$K + A = (KA),$$

(2) $$E + A = (EA),$$

(3) $$E + K = (EK).$$

In der Flüssigkeitsphase sei die Dissoziation eine el lytische, d. h. in ihr gelte die Bedingungsgleichung: S der Kationen gleich Summe der Anionen. Je nachdem nun der Stoff E als Kation oder als Anion löst — wir v vorläufig nicht, wovon dies abhängt — muß in der Fl keitsphase eine der folgenden Gleichungen erfüllt sein:

$$(4) \qquad \begin{cases} \text{I.} & C\overset{+}{E} + C\overset{+}{K} = C\overset{-}{A}, \\ \text{II.} & C\overset{-}{E} + C\overset{-}{A} = C\overset{+}{K}. \end{cases}$$

Wie vorhin ausgeführt, besitzen diese Gleichungen keine lute Gültigkeit, sondern sind je nach den Umständen nu größerer oder kleinerer Annäherung erfüllt. Wir nehme läufig an, daß diese Annäherung an Gleichung (4) so vollst ist, daß wir die noch vorhandenen Abweichungen experim nicht nachweisen können.

In der Flüssigkeitsphase erfolgen somit die Reakt

$$(5) \qquad \overset{+}{K} + \overset{-}{A} = (KA),$$

$$(6) \qquad \begin{cases} \text{I.} & \overset{+}{E} + \overset{-}{A} = (EA), \\ \text{II.} & \overset{-}{E} + \overset{+}{K} = (EK). \end{cases}$$

Je nachdem E in dem gegebenen Lösungsmittel vorzug als Kation oder als Anion gelöst ist, wird vorzugswei Reaktion (6) I. oder (6) II. stattfinden. Denn nach den den Gültigkeitsbereich der Gleichung (4) gemachten Bemerk müssen theoretisch stets beide Reaktionen stattfinden; u kann sich nur darum handeln, daß die eine Reaktion v anderen so bevorzugt ist, daß wir praktisch nur die eine weisen können. An späterer Stelle werden wir hierauf z kommen.

In beiden Phasen herrsche Gleichgewicht zwische ungespaltenen Verbindungen und ihren Spaltungsprod Diesen Gleichgewichten entspricht das folgende Systen Gleichungen, das wir für spätere Zwecke gleich in der dop Form der chemischen Potentiale und des Massenwirk gesetzes entwickeln:

1)	$\mu(K) + \mu(A) = \mu(KA)_g$,	(1b)	$c(K) \cdot c(A) \cdot k_1 = c(KA)$,
2)	$\mu(E) + \mu(A) = \mu(EA)_g$,	(2b)	$c(E) \cdot c(A) \cdot k_2 = c(EA)$,
3)	$\mu(E) + \mu(K) = \mu(EK)_g$,	(3b)	$c(E) \cdot c(K) \cdot k_3 = c(EK)$,
5a)	$\mu(\overset{+}{K}) + \mu(\overset{-}{A}) = \mu(KA)_f$,	(5b)	$C(\overset{+}{K}) \cdot C(\overset{-}{A}) \cdot k_1' = C(KA)$,
6a)	I. $\mu(\overset{+}{E}) + \mu(\overset{-}{A}) = \mu(EA)_f$, II. $\mu(\overset{-}{E}) + \mu(\overset{+}{K}) = \mu(EK)_f$,	(6b)	I. $C(\overset{+}{E}) \cdot C(\overset{-}{A}) \cdot k_2' = C(EA)$, II. $C(\overset{-}{E}) \cdot C(\overset{+}{K}) \cdot k_3' = C(EK)$.

Wir setzen nunmehr voraus, daß bezüglich der ungespaltenen Verbindungen (KA), (EA) und (EK) zwischen beiden Phasen Verteilungsgleichgewicht herrsche, was durch folgende Gleichungen bedingt ist:

(7a)	$\mu(KA)_g = \mu(KA)_f$,	(7b)	$\frac{C(KA)}{c(KA)} = \alpha$,
(8a)	I. $\mu(EA)_g = \mu(EA)_f$, II. $\mu(EK)_g = \mu(EK)_f$,	(8b)	I. $\frac{C(EA)}{c(EA)} = \beta$, II. $\frac{C(EK)}{c(EK)} = \gamma$.

In den Gleichungen (7b) und (8b) bedeuten α, β und γ die Verteilungskonstanten der Verbindungen (KA), (EA) und (EK) zwischen beiden Phasen. Von den Verbindungen (EA) und (EK) kann in der Flüssigkeitsphase stets nur die eine in größerer Konzentration vorhanden sein, während die Konzentration der anderen unmeßbar klein sein muß. Der theoretischen Gültigkeit der Gleichungen (8) I. und (8) II. wird hierdurch natürlich kein Abbruch getan.

Aus den Gleichungen (1a) bis (8a) folgt:

(9a) $$\mu(K) - \mu(\overset{+}{K}) = -(\mu(A) - \mu(\overset{-}{A})),$$

(10a)
I. $\mu(E) - \mu(\overset{+}{E}) = -(\mu(A) - \mu(\overset{-}{A}))$,
II. $\mu(K) - \mu(\overset{+}{K}) = -(\mu(E) - \mu(\overset{-}{E}))$.

Da in der Flüssigkeitsphase eine elektrolytische Dissoziation vorliegt, und in ihr somit die Spaltungsprodukte der Verbindungen (KA) und (EA) bez. (KA) und (EK) binär-äquivalent gekoppelt sind, so stellen nach unseren Ausführungen im vorigen Abschnitt die Gleichungen (7a) bis (10a) die not-

wendigen und zugleich hinreichenden Gleichgewichtsbedingungen zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase dar.

Wenn wir von dem Begriff der elektrolytischen Lösungskonstanten Gebrauch machen, können wir die Gleichungen (9a) bis (10a) in folgende dreifache Gleichung zusammenfassen:

$$(11)\quad \begin{cases} RT\ln\dfrac{P_{(K)}\cdot c(K)}{C\overset{+}{K}} = -RT\ln\dfrac{P_A\cdot c(A)}{C\bar{A}} \\ = RT\ln\dfrac{P_{\overset{+}{E}}\cdot c(E)}{C\overset{+}{E}} = -RT\ln\dfrac{P_{\bar{E}}\cdot c(E)}{C\bar{E}}. \end{cases}$$

Aus dieser Gleichung erhalten wir unter Benutzung der Gleichungen (1b) bis (8b):

$$(12)\quad \begin{cases} \text{I.}\quad P_{\overset{+}{E}} = \dfrac{1}{P_A}\cdot\dfrac{C\overset{+}{E}\,.\,C\bar{A}}{c(E)\,.\,c(A)}, \\ \text{II.}\quad P_{\bar{E}} = \dfrac{1}{P_K}\cdot\dfrac{C\overset{+}{K}\,.\,C\bar{E}}{c(K)\,.\,c(E)}, \end{cases}$$

$$(13)\quad \begin{cases} \text{I.}\quad P_{\overset{+}{E}} = \dfrac{1}{P_A}\cdot\dfrac{k_2}{k_2'}\beta, \\ \text{II.}\quad P_{\bar{E}} = \dfrac{1}{P_K}\cdot\dfrac{k_3}{k_3'}\gamma. \end{cases}$$

In diesen Gleichungen sind P_A und P_K für ein gegebenes Lösungsmittel konstante Größen. Ihre relativen Werte sind durch die Wahl des Nullpunktes des Potentiales bestimmt, und nach dem von uns gewählten Nullpunkte sind sie einander gleich. Über ihre numerischen Werte liegen bisher keine Untersuchungen vor. Mit Bezugnahme auf unsere Ausführungen auf p. 297, und da es sich um Konstante handelt, die durch alle folgenden Rechnungen mitgeführt werden, für die also ohne sonstige Änderung der Ergebnisse jederzeit ein anderer, sich aus irgendwelchen Gründen ergebender Wert eingeführt werden kann, wollen wir sie gleich 1 setzen. Wir erhalten alsdann:

$$(14)\qquad \text{I.}\quad P_{\overset{+}{E}} = \frac{k_2}{k_2'}\beta, \qquad \text{II.}\quad P_{\bar{E}} = \frac{k_3}{k_3'}\gamma.$$

In den Gleichungen (14) I. und II. sind die elektrolytischen Verteilungskonstanten $P_{\overset{+}{E}}$ bez. $P_{\bar{E}}$ als Funktionen dreier anderer

imentell bestimmbarer und wohl definierter Größen dar-
lt. In der Einleitung wurde das Ziel dieser Abhand-
dahin ausgesprochen, die elektrolytischen Verteilungs-
ınten als Funktion der Verwandtschaften des betreffenden
ıntes zu den Komponenten des Lösungsmittels darzu-
ı. Wenn wir also k_2 und k_3 als bekannt ansehen, so
lten die Gleichungen (14) I. und II. noch je zwei Unbe-
e, die Verwandtschaftskonstanten k_2' bez. k_3' und die
ilungskonstanten β bez. γ. Wir werden im folgenden
, daß es möglich ist, auch diese Größen auf die Ver-
schaftskonstanten k_2 und k_3 zurückzuführen.
Bevor wir zu den weiteren Untersuchungen übergehen,
ı wir aus den bisherigen Entwickelungen noch eine Folge-
ziehen, deren Bedeutung allerdings erst später völlig
ndlich wird. Aus den Gleichungen (9 a) bis (10 a) ergibt
ınmittelbar die folgende:

$$\mu(E) - \mu(\overset{+}{E}) = -\left(\mu(E) - \mu(\overset{-}{E})\right).$$

orten bedeutet diese Gleichung, daß die Tendenz, mit der
in gegebenes Element in einem gegebenen Lösungsmittel
ation löst, entgegengesetzt gleich ist der Tendenz, mit
s in diesem Lösungsmittel Anionen bildet. Wie schon
kt, werden wir hierauf zurückkommen.

das Verhältnis der Affinitätskonstanten k und k' einer hen zwei Phasen verteilten Verbindung, und über die der dissoziierenden Kräfte bei der elektrolytischen Dissoziation.

ls sei irgend eine aus zwei Komponenten bestehende
ıdung zwischen zwei Phasen verteilt. In beiden Phasen
für die verteilte Verbindung und ihre Spaltungsprodukte
as- und das Massenwirkungsgesetz gültig. Der Disso-
ısgrad in der einen Phase sei x, der in der anderen x',
k' seien die zugehörigen Affinitätskonstanten und die
lungskonstante der ungespaltenen Verbindung zwischen
weiten und der ersten Phase sei gleich ∂.
Wenn wir ein Mol dieser Verbindung isotherm und
ibel aus der einen Phase in die andere transportieren,
wir in der einen Phase die Arbeit $(1 + x)RT$ aufzu-
n, während wir in der anderen die Arbeit $(1 + x')RT$

gewinnen. Der Unterschied dieser beiden Arbeiten $(x - x')RT$ rührt von der Verschiedenheit der dissoziierenden bez. assoziierenden Kräfte der beiden Phasen her, und sagt aus, wieviel Arbeit von diesen Kräften in der einen Phase mehr bez. weniger geleistet wird, wie in der anderen Phase. Wenn wir als Vergleichsphase stets die Gasphase wählen und annehmen, daß in ihr weder dissoziierende noch assoziierende Kräfte vorhanden sind, so können wir für $x' > x$ von einer dissoziierenden und für $x' < x$ von einer assoziierenden Kraft der zweiten Phase sprechen. Für den Fall $x' = x$ besitzt die zweite Phase somit weder dissoziierende noch assoziierende Kräfte, und diesen Spezialfall wollen wir zunächst weiter behandeln.

Aus einer einfachen Anwendung des Massenwirkungsgesetzes in der Form des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes ergibt sich, daß für diesen Fall zwischen den Affinitätskonstanten k und k' und der Verteilungskonstanten der ungespaltenen Verbindung die folgende einfache Beziehung besteht:

$$\frac{k}{k'} = \partial. \tag{16}$$

Diese Gleichung besagt in Worten, daß das Verhältnis der Affinitätskonstanten k und k' in zwei koexistierenden Phasen gleich ist dem reziproken Verhältnis der Konzentrationen der ungespaltenen Verbindung in diesen beiden Phasen. Die Affinitätskonstante besitzt hiernach für den Fall, daß in keiner der beiden Phasen dissoziierende oder assoziierende Kräfte vorhanden sind, den kleineren Wert in der Phase, in der die Konzentration der ungespaltenen Verbindung die größere ist.

Da nun wohl in ausnahmslos allen Fällen, in denen in der Flüssigkeitsphase eine elektrolytische Dissoziation vorliegt, die Konzentration der ungespaltenen Verbindung in ihr um viele Zehnerpotenzen größer ist als in der koexistierenden Gasphase, so resultiert hieraus eine Verschiedenheit der Affinitätskonstanten um ebenso viele Zehnerpotenzen, ohne daß natürlich die Flüssigkeit irgendwelche dissoziierende Kräfte ausübte.

Es folgt hieraus, daß der Sprachgebrauch, nach dem man von dissoziierenden Kräften eines Lösungsmittels gegenüber einer bestimmten Verbindung allgemein dann spricht, wenn ihre Affinitätskonstante in der Flüssigkeitsphase einen kleineren

Wert besitzt als in der koexistierenden Gasphase, nicht ohne weiteres berechtigt ist. Wirkliche dissoziierende Kräfte liegen vielmehr erst dann vor, wenn der Quotient der Affinitätskonstanten größer ist als der reziproke Wert des Verhältnisses der Konzentrationen der ungespaltenen Verbindung in beiden Phasen. In allen anderen Fällen aber handelt es sich um eine Folge des mehr oder weniger großen Lösungsvermögens des betreffenden Lösungsmittels und nicht um eine Wirkung etwaiger dissoziierender Kräfte.

Es fragt sich nun, ob wirkliche dissoziierende Kräfte im Sinne der obigen Definition überhaupt vorhanden sind, oder ob es sich nicht vielmehr nur um einen nicht gerade zweckmäßigen Sprachgebrauch handelt. Experimentell ist jedenfalls die Existenz wirklicher dissoziierender Kräfte irgend eines Lösungsmittels gegenüber irgend einer Verbindung bisher nicht nachgewiesen. Hiermit ist freilich noch nicht gesagt, daß dissoziierende Kräfte überhaupt nicht existieren; aber es muß betont werden, daß durch obige Betrachtung der wesentlichste Grund, aus dem man bisher auf ihre Existenz geschlossen hat, hinfällig geworden ist.[1])

1) W. Nernst (Zeitschr. f. phys. Chem. 13. p. 531. 1894 oder Lehrbuch III. Aufl. p. 365) betrachtet die Frage nach der Existenz dissoziierender Kräfte von einem anderen Gesichtspunkte. Er geht davon aus, daß bei der Annahme, daß die Spaltungsprodukte der Verbindungen elektrisch geladen seien, die Änderung der Dielektrizitätskonstanten des Mediums ceteris paribus den gegenseitigen Abstand der Spaltungsprodukte verändern müsse. Mit einer Änderung der Dielektrizitätskonstanten des Mediums werden gleichzeitig „die anderweitigen ihrer Natur nach unbekannten Kräfte" eine Änderung erfahren, die bei der Dissoziation einer Verbindung noch außer den elektrostatischen Kräften eine Rolle spielen. Nernst hält es für möglich, daß diese letzteren Kräfte in der kinetischen Energie der Komponenten der Moleküle zu suchen seien, und da er von der Existenz der dissoziierenden Kräfte und ihrer Parallelität mit der Dielektrizitätskonstanten der Medien als einer Tatsache ausgeht, so schließt er, daß die Fähigkeit eines Lösungsmittels, gelöste Stoffe in ihre Ionen zu spalten, der Größe seiner Dielektrizitätskonstanten parallel gehe. Man sieht, und Nernst weist selbst darauf hin, daß dieser Schluß kein zwingender ist, denn über die Größe der Änderungen, welche die angenommene kinetische Energie der Spaltungsprodukte mit dem Zustande eines Mediums erfährt, vermögen wir bisher keine anderweitig gestützten Aussagen zu machen. Somit vermag diese Betrachtung auch keinen Beweis für die Existenz dissoziierender Kräfte zu liefern. Für spätere

Der einzige Fall, in dem bisher die Dissoziation einer Verbindung in zwei verschiedenen Phasen untersucht worden ist, und in dem es sich in beiden Phasen um denselben Dissoziationsvorgang handelt, bezieht sich auf das Stickstofftetroxyd. Es handelt sich hier freilich nicht um eine elektrolytische, sondern um eine gewöhnliche Dissoziation, aber die vorstehenden Ausführungen beziehen sich ganz allgemein auf Dissoziationsvorgänge überhaupt. Die Dissoziation des Stickstofftetroxyds ist im Gasraum wie in Lösungen von Chloroform und anderen organischen Lösungsmitteln untersucht worden. Die Dissoziationskonstante in der Gasphase, die dem reziproken Werte der von uns benutzten Affinitätskonstanten entspricht, ergab sich nach Messungen von E. und L. Natanson bei 0^0 zu ungefähr $1{,}6 . 10^{-4}$. Für die gleiche Temperatur ergaben Untersuchungen von Cundall für Lösungen in Chloroform eine Dissoziationskonstante von $1{,}5 . 10^{-6}$. Angaben über die Verteilung des Stickstofftetroxyds zwischen Gas- und Chloroformphase liegen nicht vor, doch zeigen einfache Handversuche, daß die Gleichgewichtskonzentration des Stickstofftetroxyds in der Chloroformphase sehr viel größer ist als in der Gasphase. Es ergibt sich somit, daß das Chloroform auf das Stickstofftetroxyd keine dissoziierenden, sondern sogar recht bedeutende assoziierende Kräfte ausübt. Ob diese Kräfte ihre Ursache in Abweichungen von den Gasgesetzen oder in dem Eintritt von Verbindungen mit dem Lösungsmittel haben, ist vorläufig nicht zu entscheiden, da die vorliegenden kalorimetrischen Untersuchungen von Cundall für diesen Zweck zu ungenau sind. Beide Ursachen der assoziierenden Kräfte müßten sich dann natürlich darin äußern, daß das Verdünnungs-

---

Zwecke mag noch bemerkt werden, daß diese Betrachtung auch keinen greifbaren Aufschluß darüber liefert, welche Kräfte des Lösungsmittels es nun eigentlich sind, denen wir die Leistung der eventuellen Dissoziationsarbeiten zuzuschreiben hätten.

Was die als Tatsache angenommene Parallelität zwischen der Dielektrizitätskonstanten eines Lösungsmittels und seiner „sogenannten dissoziierenden Kraft" anbetrifft, so können wir mit Rücksicht auf Gleichung (16) vermuten, daß es sich in Wirklichkeit nicht um eine Parallelität der Dielektrizitätskonstanten eines Lösungsmittels mit seiner dissoziierenden Kraft, sondern mit seinem Lösungsvermögen handelt. Wir werden später sehen, daß sich eine solche Parallelität in exakter Weise nachweisen läßt.

esetz in der Chloroformphase keine exakte Gültigkeit be-itzen könnte. (Bezüglich der Literatur vgl. Ostwald: Ver-andtschaftslehre p. 320 u. 600.)

Es drängt sich somit auch die Frage auf, ob es mit der ültigkeit des Verdünnungsgesetzes für gelöste Verbindungen u vereinbaren ist, daß das Lösungsmittel auf sie wirkliche issoziierende Kräfte ausübt. Ob es sich um eine gewöhn-che oder um eine elektrolytische Dissoziation handelt, ist ierbei unwesentlich, da sich die letztere von der ersteren nur urch eine Bedingungsgleichung unterscheidet, die in diese etrachtungen nicht hineinspielt. Auf jeden Fall muß sich, enn ein Lösungsmittel dissoziierende Kräfte ausübt, also rbeit leistet, irgend ein Vorgang zwischen dem Lösungsmittel nd dem gelösten Stoff oder irgend eine durch die Auflösung er Verbindung verursachte Veränderung des Lösungsmittels achweisen lassen, die ein Äquivalent für die geleistete Arbeit arstellt. Welcher Art ein solcher Vorgang oder eine solche eränderung des Lösungmittels sein könnten, ist bisher nicht örtert worden. Doch können wir sie uns kaum anders als ine Massenwirkung vorstellen, die von dem wechselseitigen Ver-hältnis der aktiven Menge des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes abhängig wäre. Alsdann aber könnte das Verdünnungs-gesetz für die gelöste Verbindung keine Gültigkeit haben.

Der Verfasser neigt zu der Ansicht, daß wir in allen Fällen, in denen die Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes in einer bestimmten Phase nachgewiesen ist, annehmen können, daß diese Phase auf gelöste Verbindungen keine dissoziierenden Kräfte ausübt. Alsdann aber würde sich Gleichung (16) als eine direkte Folge der Voraussetzung des Verdünnungsgesetzes für die gelösten Verbindungen ergeben. In diesem Sinne wollen wir Gleichung (16) im folgenden verwenden, wobei noch be-merkt werden mag, daß es sich in der vorliegenden Abhandlung ausschließlich um Lösungen von Säuren und Basen handelt, und daß für Säure- und Alkalilösungen in Wasser und in Ammoniak die Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes mit vor-züglicher Genauigkeit nachgewiesen ist.

Für den Gang der folgenden Rechnungen wäre es im übrigen unwesentlich, wenn dissoziierende Kräfte, die die Gültig-

keit des Verdünnungsgesetzes nicht beeinträchtigten, dennoch existieren könnten. Gleichung (16) würde alsdann nur die Form annehmen:

(16a) $$\frac{k}{k'} = \partial . a,$$

worin a einen Faktor darstellte, der der dissoziierenden Kraft des betreffenden Lösungsmittels gegenüber der betreffenden Verbindung Rechnung trüge. Diese Konstante aber würde natürlich keine prinzipielle Änderung der weiteren Entwickelungen bedingen.

Kombination der Gleichungen (14) und (16):

Die Anwendung der Gleichungen (16) auf die Verteilung der Verbindungen (EK) und (EA) zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase ergibt:

(16) $$\text{I. } \frac{k_1}{k_1'} = \beta, \quad \text{II. } \frac{k_2}{k_2'} = \gamma.$$

Die Kombination der Gleichungen (14) und (16) führt weiter zu dem Resultat:

(17) $$\text{I. } P_{\frac{+}{E}} = \beta^2, \quad \text{II. } P_{\frac{-}{E}} = \gamma^2.$$

Wir haben somit die elektrolytischen Verteilungskonstanten $P_{\frac{+}{E}}$ bez. $P_{\frac{-}{E}}$ als eine Funktion einer einzigen Unbekannten, nämlich der Verteilungskonstanten β bez. γ der ungespaltenen Verbindungen (EA) bez. (EK) dargestellt.

Was die Übereinstimmung dieses Resultates mit der Erfahrung anbetrifft, so ist sie für Wasser als Lösungsmittel evident. Beim Wasser entsprechen den Verbindungen (EA) und (EK) die Hydroxyl- bez. die Wasserstoffverbindungen der Elemente. Die Verteilungskonstanten β und γ sind somit unter Berücksichtigung des Dissoziationsgrades der betreffenden Verbindungen durch ihre Löslichkeiten gegeben. Zwischen den elektrolytischen Potentialen der betreffenden Elemente und den Löslichkeiten dieser Verbindungen besteht nun eine so auffallende Parallelität, daß sie schon verschiedentlich den Gegenstand von Untersuchungen gebildet hat. Die Löslichkeiten dieser Verbindungen sind am größten für diejenigen Elemente, die die größten elektrolytischen Lösungstensionen besitzen. Mit abnehmenden Lösungstensionen der Elemente nehmen die Löslich-

eiten ihrer Verbindungen ab, und bei den Elementen, die egen Wasser praktisch elektrisch neutral sind, besitzen weder ie Hydroxyde noch die Wasserstoffverbindungen eine nachweis- are elektrolytische Löslichkeit. Eine Zusammenstellung der ngaben der Löslichkeiten der Hydroxyde und der Wasserstoff- erbindungen, soweit sie bis heute bekannt sind, und über die röße der elektrolytischen Potentiale der betreffenden Elemente ibt G. Bodländer in seiner Arbeit: „Über Beziehungen wischen Löslichkeit und Bildungswärme von Elektrolyten“ [1]), uf die der Verfasser hiermit hinweisen möchte. Für die Wasserstoffverbindungen der Halogene ist die Parallelität wischen den Verteilungskonstanten der ungespaltenen Ver- bindungen und ihren elektrolytischen Potentialen bisher nicht ichergestellt. In konzentrierteren Lösungen ist die Reihen- folge wahrscheinlich sogar eine umgekehrte; doch liegen hier weifellos Abweichungen von den Gasgesetzen vor.[2])

III.

Untersuchung über die Natur der Kräfte, welche bei der elektrolytischen Dissoziation das Bestehen der binär-äquivalenten Koppelung der Spaltungsprodukte.

Experimentell ist die elektrolytische Dissoziation durch eine elektrolytische Leitfähigkeit charakterisiert; thermodyna- misch äußert sie sich in einer binär-äquivalenten Koppelung der Spaltungsprodukte. Wenn man nach der Ursache dieser binär-äquivalenten Koppelung fragt, so erhält man in der Regel die Antwort, daß diese in den elektrischen Ladungen der Spaltungsprodukte zu suchen sei. Aber diese Antwort ist nur eine Scheinantwort, und man erkennt leicht, daß die sich aus ihr notwendig ergebende Frage, weshalb sich die Spaltungs- produkte mit elektrischen Ladungen verbinden, im Grunde identisch ist mit der nach der Natur der Kräfte, die das Be- stehen der binär-äquivalenten Koppelung bedingen.

Eine nach dem Schema:

$$n(K) + m(A) = (K_n A_m)$$

gebildete Verbindung befindet sich nach dem Massenwirkungs-

1) G. Bodländer, Zeitschr. f. physik. Chem. **27.** p. 55. 1898.
2) M. Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. **49.** p. 70. 1904.

gesetz im Gleichgewicht mit ihren Spaltungsprodukten sobald der Gleichung genügt ist:

$$C(K)^n . C(A)^m . k = C(K_n A_m) .$$

Wenn die Konzentration der ungespaltenen Verbindung $(K_n A_m)$ konstant ist, nimmt diese Gleichung die Form an:

$$C(K)^n . C(A)^m = \text{const.}$$

Unter den verschiedenen Kombinationen der Konzentrationen von K und A, welche dieser Gleichung genügen, ist eine dadurch ausgezeichnet, daß für sie die Summe der Konzentrationen von K und A und damit bei Gültigkeit der Gasgesetze für die Spaltungsprodukte K und A die Summe ihrer Volumina ein Minimum wird. Dieser Spezialfall ist erreicht, wenn sich die Konzentrationen der Spaltungsprodukte K und A zu einander wie ihre Wertigkeiten verhalten:

$$C(K) + C(A) = \text{Minimum}$$

für

$$C(K) : C(A) = n : m.$$

Sind nun in einem Reaktionsgemisch irgendwelche inneren Kräfte vorhanden, welche auf eine Verringerung des Gesamtvolumens hinzielen, so werden diese auch stets auf eine Äquivalenz der Spaltungsprodukte hinwirken. Solche Kräfte kennen wir aber in den sogenannten Molekularkräften, die die Kondensation eines Dampfes herbeiführen und den flüssigen Aggregatzustand bedingen. Wenn wir aus einem gasförmigen Reaktionsgemisch mit beliebigen Konzentrationsverhältnissen der Spaltungsprodukte sich einen Teil als Flüssigkeit kondensieren lassen, so werden sich die die Kondensation verursachenden Molekularkräfte gleichzeitig auch dadurch bemerkbar machen, daß in der abgeschiedenen Phase die Konzentrationen der Spaltungsprodukte je nach den in dem System vorhandenen Konzentrationsverhältnissen und je nach der Größe der wirkenden Molekularkräfte einander mehr oder weniger äquivalent sind.

Wie u. a. die Verdampfungswärmen und Oberflächenspannungen der Flüssigkeiten zeigen, besitzen diese Molekularkräfte eine sehr erhebliche Größe. Gegen sie sind daher die Kräfte, welche erforderlich sind, um aus einem beliebigen

Reaktionsgemisch einen Teil mit nur angenähert äquivalenten Konzentrationen beider Spaltungsprodukte abzugrenzen, mehr oder weniger unerheblich, wenigstens solange nicht ungewöhnlich große Konzentrationsverschiedenheiten vorliegen und nicht eine besonders weitgehende Äquivalentheit erreicht werden soll. Die Folge hiervon ist, daß die Äquivalenz der Spaltungsprodukte in jeder flüssigen Phase einer reinen Verbindung mit einer so weit gehenden Genauigkeit erfüllt ist, daß es durch chemisch-analytische Hilfsmittel unmöglich ist, in ihnen einen Überschuß der einen Komponente nachzuweisen.[1]) Feinere Hilfsmittel, die wir in der Prüfung des elektrischen Verhaltens kennen lernen werden, zeigen jedoch, daß auch in flüssigen Phasen noch sehr weitgehende Verschiedenheiten in dem Grade der durch die Molekularkräfte erreichten und durch sie zwangsweise aufrecht erhaltenen Äquivalenz der Spaltungsprodukte vorhanden sind.

Die volumverkleinernde Wirkung der zwischen den Flüssigkeitsmolekülen vorhandenen molekularen Anziehungskräfte wirkt hiernach auf eine binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte dieser Moleküle hin, und wir können annehmen, daß die erreichte Koppelung um so vollkommener ist, je größer die wirkenden Molekularkräfte sind, und daß somit ceteris paribus eine Parallelität zwischen der Vollkommenheit der binär-äquivalenten Koppelung und der Größe der Verdampfungswärmen und Oberflächenspannungen besteht.

---

1) Dies Resultat wird in vielen Fällen dadurch verdeckt, daß die abgeschiedene Flüssigkeit für die Bestandteile der Gasphase ein gewisses Lösungsvermögen besitzt. Doch läßt sich leicht zeigen, daß die, wie man sagt, neutral gelösten Stoffe mit dem Gleichgewicht zwischen der flüssigen Verbindung und ihren Spaltungsprodukten nichts zu tun haben. Beim Wasser z. B. nehmen die Löslichkeiten von Wasserstoff und Sauerstoff mit steigender Temperatur stark ab, obwohl die Dissoziation des Wassers mit der Temperatur zunimmt. Die durch Salze, Säuren und Basen in wässerigen Lösungen bewirkte Löslichkeitsbeeinflussung der Gase führen zu demselben Resultat. Vgl. G. Geffken, Zeitschr. f. phys. Chem. **49**. p. 257. 1904. Überdies haben wir vorhin schon dargelegt, daß die sog. neutral gelösten Stoffe gegen das Lösungsmittel eine Potentialdifferenz besitzen und somit in elektrischer Beziehung als besondere Phase aufgefaßt werden müssen. Was die Ursache der sog. neutralen Löslichkeiten anbetrifft, so scheint es nicht ausgeschlossen, daß es sich hierbei um die Bildung molekularer Additionsverbindungen handelt.

Wir haben somit in den Molekularkräften Kräfte gefunden, die eine binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte bedingen. Was andere Kräfte anbetrifft, die in gleicher Richtung wirken könnten, so sind Kräfte gleicher oder doch wenigstens ähnlicher Größenordnung, denen man die binär-äquivalente Koppelung zuschreiben könnte, bisher nicht bekannt und wohl überhaupt nicht vorhanden. Da nun die elektrolytische Dissoziation thermodynamisch allein durch die binär-äquivalente Koppelung bedingt ist, und zur Aufrechterhaltung dieser Koppelung sehr bedeutende Kräfte erforderlich sind, so erscheint es vor der Hand berechtigt, und sogar notwendig, in den in den Flüssigkeiten wirksamen Molekularkräften die Ursache der elektrolytischen Dissoziation zu sehen. In der folgenden Arbeit werden wir des weiteren darlegen, daß diese Auffassung eine einheitliche und viele neue Gesichtspunkte bietende Darstellung des gesamten elektrischen und dielektrischen Verhaltens der Leiter zweiter Klasse gestattet.

Für unseren gegenwärtigen Zweck interessiert uns nur, daß die Molekularkräfte auf eine binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte eines jeden Lösungsmittels hinwirken. Über einige sich hieraus ergebende Folgerungen sei zur Übersicht kurz folgendes bemerkt. Da die Molekularkräfte mit Erhöhung der Temperatur abnehmen, muß gleichzeitig die binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte geringer werden. Beim kritischen Punkte muß daher zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase der Verteilungssatz in seiner gewöhnlichen Gestalt gültig sein, während bei tieferer Temperatur der in der Flüssigkeitsphase vorhandenen binär-äquivalenten Koppelung Rechnung getragen werden muß, und bei praktisch vollständiger Koppelung, die für die elektrolytische Dissoziation charakteristischen Gleichungen ihre Gültigkeit erlangen. In der beim kritischen Punkte vorhandenen homogenen Phase, oder allgemeiner in einem gesättigten Dampf können natürlich keine Potentialdifferenzen vorhanden sein. Sobald sich aber das System durch die Wirkung der Molekularkräfte in zwei Phasen scheidet, werden zwischen beiden Phasen — vorausgesetzt, daß es sich um binäre Verbindung handelt, — Potentialdifferenzen auftreten, die um so größer sind, je mehr die Konzentrationen der Spaltungsprodukte von der Äquivalenz

weichen, und je verschiedener die Wirkungen der Molekular-
ifte in beiden Phasen sind.

ie Änderung der Affinitätskonstanten k_2' und k_2' mit dem stande der flüssigen Phase und die gleichzeitige Änderung der Verteilungskonstanten P_E, β und γ.

Wir wenden uns nunmehr von neuem dem im Abschnitt II sführlich behandelten zweiphasigen System zu, das aus den ei einwertigen Stoffen K, A und E und ihren einwertigen rbindungen in der besprochenen Weise gebildet ist. Wir sen jedoch die Voraussetzung fallen, daß in der flüssigen ase eine elektrolytische Dissoziation vorliegt, womit zugleich i Bedingungsgleichung (4) des Abschnittes II wegfällt. Die ltigkeit der Gas- und des Massenwirkungsgesetzes setzen auch hier voraus, mit der Ausnahme natürlich, daß von er Gültigkeit der Gasgesetze für die die Flüssigkeitsphase dende ungespaltene Verbindung (KA) nicht die Rede sein nn. Alsdann sind alle Gleichungen des Abschnittes II auch r gültig mit Ausnahme von denjenigen, die eine spezielle lge der Gültigkeit der binär-äquivalenten Koppelung darstellen. r Übersichtlichkeit halber entwickeln wir die wichtigsten eichungen in geeigneter Form noch einmal. Die Gleichungen (1) llen die Gleichungsbedingungen in den einzelnen Phasen dar, bei die Konzentrationen in der Gasphase mit c, die in der ssigkeitsphase mit C bezeichnet sind. Das Ionenzeichen r die Spaltungsprodukte der Flüssigkeitsphase können wir ht verwenden, da die Bedingung der binär-äquivalenten ppelung nicht erfüllt ist.

$$\begin{cases} c(K) \cdot c(A) \cdot k_1 = c(KA), \\ c(E) \cdot c(A) \cdot k_2 = c(EA), \\ c(E) \cdot c(K) \cdot k_3 = c(EK), \\ C(K) \cdot C(A) \cdot k_1' = C(KA), \\ C(E) \cdot C(A) \cdot k_2' = C(EA), \\ C(E) \cdot C(K) \cdot k_3' = C(EK). \end{cases}$$

Die Affinitätskonstanten in diesen Gleichungen sind Funk-
nen der Temperatur und werden außerdem, besonders in r Flüssigkeitsphase von dem Zustande der Phasen ab-

hängen. Die für einen bei beliebiger Temperatur gegebenen Gleichgewichtszustand zwischen beiden Phasen geltenden Verteilungskonstanten setzen wir:

$$(2)\quad \begin{cases} \frac{C(K)}{c(K)} = P_K, & \frac{C(A)}{c(A)} = P_A, & \frac{C(E)}{c(E)} = P_E, \\ \frac{C(KA)}{c(KA)} = \alpha, & \frac{C(EA)}{c(EA)} = \beta, & \frac{C(EK)}{c(EK)} = \gamma. \end{cases}$$

P_K und P_A stellen die Verteilungskonstanten der Komponenten des Lösungsmittels dar. Unter Hinweis auf unsere früheren Darlegungen wollen wir sie einander gleich und gleich 1 setzen, was gleichbedeutend ist mit der Annahme, daß die aktive Menge des Lösungsmittels seinem Dampfdruck entspricht.

Bei der kritischen Temperatur hat das ganze System eine gleichmäßige Zusammensetzung; es ist alsdann k_2 gleich k_1' und k_3 gleich k_3' und alle Versuchskonstanten haben den Wert 1. Bei etwas tieferer Temperatur scheidet sich das System in eine Gas- und eine Flüssigkeitsphase, und gleichzeitig tritt eine Differenzierung bezüglich der Werte der Affinitäts- und der Verteilungskonstanten ein. Was die Gasphase anbetrifft, so wird ihre Zusammensetzung durch die für die betreffenden Temperaturen gültigen Affinitätskonstanten hinreichend bestimmt, wobei unter Umständen etwaigen Abweichungen von den Gasgesetzen Rechnung zu tragen wäre, die jedoch um so geringer werden, je weiter wir uns von dem kritischen Zustande entfernen, und von denen wir annehmen können, daß sie bei genügend großer Entfernung vom kritischen Zustande praktisch zu vernachlässigen sind. Bei der Flüssigkeitsphase ist es gerade umgekehrt; in ihr wachsen mit zunehmender Entfernung vom kritischen Zustande die Kräfte, die bedingen, daß die gelösten Verbindungen in ihr andere Affinitätskonstanten besitzen wie in der koexistierenden Gasphase, oder wie in einer Flüssigkeitsphase, in der sich das Lösungsmittel einzig und allein als eine Art leerer Raum betätigen würde. Es fragt sich nun, ob wir über die Natur dieser Kräfte und über die Art und Weise, wie sie auf die Größe der Affinitätskonstanten und damit indirekt auf die Werte der Verteilungskonstanten einwirken, irgendwelche allgemeine Aussagen machen können.

Unsere früheren Darlegungen gestatten uns nun folgende ei Schlüsse: 1. Als treibende Kräfte bei der mit abnehmen- r Temperatur zunehmenden Kondensierung der flüssigen Phase mmen allein die molekularen Anziehungskräfte zwischen den ıleküIen des Lösungsmittels in Betracht. Denn da für die lösten Stoffe nach der Erfahrung die Gasgesetze gültig sind, nnen solche Kräfte — wenigstens in verdünnten Lösungen, ı die es sich hier allein handelt — weder zwischen den ıleküIen der gelösten Verbindungen noch zwischen diesen d den Molekülen des Lösungsmittels in einem merklichen trage vorhanden sein. 2. Die Wirkung dieser Kräfte auf löste Verbindungen, die dem Verdünnungsgesetz gehorchen, weder eine dissoziierende, noch eine assoziierende. 3. Diese äfte wirken auf eine binär-äquivalente Koppelung der Spaltungs- odukte des Lösungsmittels hin.

Wir wollen nun zunächst die Folgerungen ziehen, die sich s dem Fehlen der dissoziierenden und assoziirenden Kräfte geben. Gemäß unseren früheren Ausführungen sind damit r jeden beliebigen koexistierenden Zustand der beiden Phasen e Gleichungen gültig:

)
$$\text{I. } \frac{k_2}{k_2'} = \beta, \quad \text{II. } \frac{k_3}{k_3'} = \gamma.$$

ıa nun aus den Gleichungen (1) und (2) unter Berück- ichtigung, daß wir P_K und P_A gleich 1 gesetzt haben, die lesultate folgen:

4)
$$\begin{cases} \text{I.} & P_E = \frac{k_2}{k_2'} \cdot \beta, \\ \text{II.} & P_E = \frac{k_3}{k_3'} \cdot \gamma, \end{cases}$$

ıo erhalten wir aus (3) und (4):

5)
$$\begin{cases} \text{I.} & P_E = \left(\frac{k_2}{k_2'}\right)^2 = \beta^2, \\ \text{II.} & P_E = \left(\frac{k_3}{k_3'}\right)^2 = \gamma^2. \end{cases}$$

Wir erhalten somit für die Verteilungskonstante P_E nicht inen, sondern zwei Ausdrücke. Die Gleichung (5) I. stellt ie als eine Funktion der Verteilungskonstanten der Ver- indung (EA) oder als eine solche der Affinitätskonstanten

dieser Verbindung in beiden Phasen dar, während Gleichung (5) II. die analogen auf die Verbindung (EK) bezüglichen Konstanten enthält. Wir dürfen diese beiden Werte für P_E jedoch nicht direkt einander gleich setzen, sondern es zeigt sich, daß sie einander reziprok sind. Es wird dies leicht ersichtlich, wenn wir, wie im zweiten Abschnitt der vorliegenden Abhandlung, die vorstehenden Gleichungen in der Form der chemischen Potentiale entwickeln. Wir erhalten alsdann entsprechend der Gleichung (15) des zweiten Abschnittes:

$$\mu(E)_g - \mu(E)_{f(EA)} = -\left(\mu(E)_g - \mu(E)_{f(EK)}\right). \tag{6}$$

Wie in der Gleichung angedeutet, bezieht sich ihre linke Seite auf die Bildung der Verbindung (EA), die rechte auf die der Verbindung (EK). Diese Gleichung besagt, daß die Tendenzen, mit denen ein Element in einem binären Lösungsmittel die Komponenten dieser Lösungsmittel zu ersetzen sucht, einander entgegengesetzt gleich sind. Wir haben demnach zu setzen:

$$R\,T \ln P_{E_I} = -\,R\,T \ln P_{E_{II}}, \tag{6a}$$

worin sich P_{E_I} auf die Bildung der Verbindung (EA) und $P_{E_{II}}$ auf die von (EK) bezieht. In diesem Resultat äußert sich offenbar der ausgesprochene dualistische Charakter, den die chemische Energie bei binären Verbindungen als Affinität zwischen ihren beiden Komponenten besitzt. Es ist dies zugleich derselbe Dualismus, der die Vorbedingung ist für eine Umsetzung chemischer in elektrische Energie, und der dazu geführt hat, der Elektrizität eine dualistisch-atomistische Struktur zuzuschreiben. Wir sehen somit, daß dieser Dualismus in der chemischen Energie binärer Verbindungen selbst begründet liegt, und daß es zu seiner Erklärung nicht notwendig ist, ihn durch etwaige Affinitäten der Elemente zu positiven und negativen Elektrizitätsatomen zu erklären, die in diesem Sinne bisher doch rein hypothetisch sind. Es scheint im Gegenteil sehr viel für eine fast entgegengesetzte Auffassung zu sprechen, daß nämlich die galvanische Elektrizität nur eine an bestimmte Bedingungen geknüpfte Äußerungsform der chemischen Energie binärer Vorgänge darstellt. Weiter unten und in der folgenden Abhandlung werden wir diesen Gedanken näher ausführen.

ıus den Gleichungen (5) und (6a) folgt:

$$\beta \cdot \gamma = 1 .$$

$$k_2 \cdot k_3 = k_2' \cdot k_3' .$$

ıtztere Gleichung besagt, daß Änderungen der Affinitäts-ınten k_2' und k_3' in der Weise erfolgen müssen, daß ihr kt konstant bleibt.

Jnsere dritte Aussage über die Molekularkräfte ging dahin, ie auf eine binär-äquivalente Koppelung der Spaltungs-kte des Lösungsmittels hinwirken, daß sie also mit zu-ınder Intensität eine immer vollkommenere räumliche wie he Äquivalenz dieser Spaltungsprodukte bedingen. Offen-t nun bei dynamischer Auffassung der chemischen Gleich-ıte eine solche binär-äquivalente Koppelung direkt un-ch, solange sich in dem Lösungsmittel ein Stoff E be-, der zu seinen Komponenten verschiedene Affinitäten t, wie es z. B. in unserem System unbedingt in der Nähe ritischen Punktes der Fall ist, vorausgesetzt natürlich, icht zufällig $k_2 = k_3$ ist. Wenn nun zunehmende Mole-ıräfte auf eine vollkommenere binär-äquivalente Koppe-der Spaltungsprodukte des Lösungsmittels hinarbeiten, ıssen sie den störenden Einfluß der Verschiedenheit dieser äten zu beseitigen suchen. Es erscheint nun denkbar, ie Molekularkräfte E überhaupt aus der Flüssigkeitsphase tfernen suchten. Eine solche Wirkung würde aber mit Gleichungen (6b und (6c), d. h. mit der Annahme un-bar sein, daß das Lösungsmittel keine dissoziierenden ı ausübt. Alsdann aber bleibt nur übrig, daß die ularkräfte mit zunehmender Intensität auf eine Gleich-von k_2' und k_3' hinwirken. Unter Berücksichtigung der ıungen (3) bis (6) würden wir somit bei sehr großen ularkräften als Grenzwert erhalten:

$$k_2' = k_3' = \sqrt{k_2 \cdot k_3} .$$

Für den Fall, daß dissoziierende oder assoziierende Kräfte Flüssigkeitsphase vorhanden wären, würden wir statt dessen tzen haben:

$$k_2' = k_3' = \sqrt{k_2 \cdot k_3 \cdot a},$$

der Faktor a diesen Kräften Rechnung trüge.

Aus der Gleichung (7) erhalten wir in Verbindung mit (3) und (5):

$$\beta = \sqrt{\frac{k_2}{k_3}}, \qquad \gamma = \sqrt{\frac{k_2}{k_1}}. \tag{8}$$

$$P_{E_I} = \frac{k_2}{k_3}, \qquad P_{E_{II}} = \frac{k_3}{k_2}. \tag{9}$$

Auch diese Werte sind Grenzwerte, die nur für den Grenzfall erreicht werden, daß in der Flüssigkeitsphase die Affinitäten von E zu den Komponenten des Lösungsmittels unter dem Zwange der Molekularkräfte einander gleich sind, während sie in der koexistierenden Gasphase die Werte haben, die ihnen für einen idealen Gasraum zukommen würden. Sind diese Grenzwerte nicht erreicht, so muß zu den Ausdrücken der Gleichungen (8) und (9) noch je ein Faktor hinzutreten, der der geringeren Wirkung der Molekularkräfte Rechnung trägt, und dessen Wert sich mit abnehmenden Molekularkräften von 1 bis zu den reziproken Werten der Gleichungen (8) und (9) ändert.

Über die Identität der Grenzwerte der Verteilungskonstanten P_{E_I} und $P_{E_{II}}$ mit den elektrolytischen Verteilungskonstanten P_E^+ und P_E^- sowie über die Bedeutung und die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes.

Mit zunehmenden Molekularkräften durchlaufen k_2' und k_3' die Werte von k_2 bez. k_3 bis $\sqrt{k_2 . k_3}$, während sich gleichzeitig die Verteilungskonstanten von 1 bis zu den in den Gleichungen (8) und (9) angegebenen Grenzwerten ändern. Wir nehmen nunmehr an, daß ein Lösungsmittel mit sehr großen Molekularkräften vorläge, in dem diese Grenzwerte praktisch erreicht sind, und wollen für diesen Fall, die sich aus den Gleichungen (8) und (9) ergebenden Folgerungen entwickeln.

Für k_2 gleich k_3 besitzen (EA) und (EK) gleiche Verteilungskonstante. Für $k_2 > k_3$ ist die Löslichkeit von (EA), für $k_2 < k_3$ die von (EK) bevorzugt, und im ersteren Falle ist P_{E_I} im anderen $P_{E_{II}} > 1$. Um über die hier auftretenden Größenunterschiede ein Urteil zu haben, wollen wir annehmen, daß k_2 und k_3 in einem speziellen Falle um vier Zehnerpotenzen voneinander verschieden sind, was im Vergleich zu den tatsächlich vorkommenden Affinitätsunterschieden nur ei[illegible]

geringe Verschiedenheit bedeutet. Alsdann werden die ilungskonstanten von (EA) und (EK) um den Faktor 10000 nander verschieden sein. Die Verschiedenheit der dem ilungsgleichgewicht entsprechenden Konzentrationen dieser ndungen in der Flüssigkeitsphase wird aber noch weit r sein, da die absolute Konzentration der Verbindung ler geringeren Affinitätskonstanten ceteris paribus eine viel kleinere ist wie die der Verbindung mit der größeren tätskonstanten. Die geringe Verschiedenheit der Affinitätsanten um nur vier Zehnerpotenzen genügt also, um zu ken, daß mit einer die Grenzen unserer analytischen oden fast schon überschreitenden Genauigkeit praktisch lie eine der Verbindungen (EA) und (EK) in dem Lösungsl (KA) löslich ist. Aus diesem Resultat folgt nun, daß mit mender Verschiedenheit der Affinitätskonstanten k_2 und k_3 zunehmende binär-äquivalente Koppelung von E mit einer beiden Komponenten des Lösungsmittels resultiert, in der e, daß für $k_2 > k_3$ E nur gleichzeitig mit äquivalenten gen von A, für $k_2 < k_3$ nur gleichzeitig mit äquivalenten gen von K in die Flüssigkeitsphase hinein oder aus ihr as transportiert werden kann.

Eine solche binär-äquivalente Koppelung ist aber nach unfrüheren Ausführungen thermodynamisch das einzige und ichende Charakteristikum der elektrolytischen Dissoziation. r müssen für unser System zugleich mit der Erfüllung binär-äquivalenten Koppelung auch alle die für die elektrohe Dissoziation charakteristischen Gleichungen Gültigkeit gen, die wir im zweiten Abschnitt dieser Abhandlung ickelt haben. Es fragt sich nun, ob mit den thermomischen zugleich auch die experimentellen Kriterien der rolytischen Dissoziation erfüllt sind, oder ob die elektrohe Dissoziation außer diesen noch irgend ein Kriterium assetzt, das energetisch nicht zu fassen ist. Soviel der asser sieht, ist ein Umstand, der für das Vorhandensein solchen Kriteriums spräche, nicht ersichtlich. Im letzten ide kann hierüber jedoch nur die Erfahrung entscheiden, es mag hier das Resultat vorweggenommen werden, daß hermodynamischen Kriterien, wenn ihre Erfüllung in der gebenen Weise durch die Molekularkräfte bewirkt wird,

für die elektrolytische Dissoziation nicht nur notwendig, sondern zugleich ausreichend sind. Sobald daher die binär-äquivalente Koppelung von E mit einer der Komponenten des Lösungsmittels praktisch vollständig erfüllt ist, können wir für die Spaltungsprodukte der Flüssigkeitsphase als Zeichen der binär-äquivalenten Koppelung die Ionensymbole anwenden, und die gewöhnlichen Verteilungskonstanten P_{E_I} und $P_{E_{II}}$ als die elektrolytischen Verteilungskonstanten $P_{\overset{+}{E}}$ und $P_{\overset{-}{E}}$ bezeichnen.

Daß wir bei binär-äquivalenter Koppelung der Spaltungsprodukte die durch die Verteilungskonstanten der Komponenten einer Verbindung und ihre Konzentrationsverhältnisse repräsentierte chemische Energie durch Verwendung geeigneter galvanischer Elemente direkt als elektrische Energie gewinnen können, haben wir dabei als eine durch die Erfahrung gegebene Tatsache anzusehen. Wir haben auch schon erwähnt, daß diese Erfahrungstatsache durch die Annahme elektrisch geladener Spaltungsprodukte keineswegs erklärt wird, denn wir vermögen bisher keinen Grund dafür anzugeben, weshalb nicht die Spaltungsprodukte aller Verbindungen mit elektrischen Ladungen versehen sind. Überdies mag betont werden, daß die Verwendung, die man von den elektrischen Ladungen in der rechnenden Chemie bisher gemacht hat, im Grunde keine andere ist, als die eines bildlichen Ausdruckes für die binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte. Ob man die elektrischen Ladungen in diesem Sinne weiter verwenden und sie zur Plausibelmachung der wechselseitigen Umsetzung chemischer und elektrischer Energie nicht aufgeben will, ist schließlich Geschmackssache und hat auf irgendwelche Folgerungen keinen Einfluß.[1])

1) Anders aber ist es, wenn man die elektrisch geladenen Ionen als besondere Molekülgattungen, als wirkliche Verbindungen chemischer und elektrischer Elementaratome ansieht. Alsdann würde man zu völlig anderen Konsequenzen gelangen, da in jeder einzelnen Phase außer der Dissoziation in gewöhnliche (diese haben wir bisher allein berücksichtigt) noch eine solche in elektrisch geladene Spaltungsprodukte vorhanden sein müßte. Der erste Schritt zur Durchführung einer solchen Auffassung müßte darin bestehen, in einer einzelnen Phase die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen diesen beiden Arten von Spaltungsprodukten und damit den Energieunterschied zu bestimmen, der der Verbindung eines Spaltungsproduktes mit einer elektrischen Ladung entspricht. Ein Ver-

ie Bezeichnung der gewöhnlichen als elektrolytische Ver-
skonstante hat nach obigem jedoch nur dann einen
wenn wirklich eine binär-äquivalente Koppelung von *E*
ner der Komponenten des Lösungsmittels vorliegt, denn
nfalls ist eine Umsetzung der durch die Verteilungs-
nte repräsentierten chemischen Energie in elektrische
möglich. Um eine solche binär-äquivalente Koppelung
zuführen, sind aber zwei Momente notwendig. Erstens
rhandensein großer Molekularkräfte zwischen den Mole-
des Lösungsmittels und zweitens eine erhebliche Ver-
nheit der Affinitätskonstanten k_2 und k_3.

Venn wir das eine Moment ungeändert lassen und ein
gsmittel mit großen Molekularkräften annehmen, so nimmt
er Verschiedenheit von k_2 und k_3 die Vollkommenheit
när-äquivalenten Koppelung zu. Hiermit wächst gleich-
das elektrische Verhalten der Elemente gegen das be-
de Lösungsmittel, und zwar wird das Verhalten nach
ung (9) um so elektro-negativer, je größer das Verhält-
$: k_3$ und um so elektro-positiver, je kleiner dasselbe ist.
bersieht dabei leicht, daß die Vollkommenheit der binär-
lenten Koppelung identisch ist mit der Genauigkeit, mit
s Faradaysche Gesetz für die betreffende Kombination
nt–Lösungsmittel erfüllt ist.

ür Elemente, für die $k_2 = k_3$, besitzt das Faradaysche
; überhaupt keine Gültigkeit, da für diese Elemente, die
nter Bildung gleicher Mengen der Verbindungen (EA)
EK) auflösen, eine binär-äquivalente Koppelung und

dieser Richtung ist bisher noch nicht gemacht worden, und der
er möchte betonen, daß die Existenz dieser besonderen Art von
lgattungen keineswegs als notwendig erscheint, und daß der Be-
r elektrisch geladenen Spaltungsprodukte als etwas reell Be-
em bis heute ein durchaus hypothetischer ist. Vgl. auch Ostwald,
philosophie" p. 238. Leipzig 1902. Wenn man übrigens annimmt,
s Verbindung der Spaltungsprodukte mit elektrischen Ladungen
iner Energieänderung begleitet ist, so kann man die Spaltungs-
te überall dort, wo sie binär-äquivalent gekoppelt sind, zugleich
elektrischen Ladungen verbunden ansehen. Man gelangt damit
r energetisch zwar bedeutungslosen, aber zugleich unwiderlegbaren
ung der elektrisch geladenen Spaltungsprodukte, die im Grunde
nur einen bildlichen Ausdruck der binär-äquivalenten Koppelung
t.

damit bie Entstehung elektrischer Energie unmöglich ist. Elemente dieser Art verhalten sich elektrisch neutral. Mit wachsender Verschiedenheit von k_2 und k_3 nimmt aber die Bevorzugung der Löslichkeit einer der Verbindungen (EA) und (EK) und die gleichzeitige Zurückdrängung der Löslichkeit der anderen andauernd zu, und da mit dem Verhältnis von k_2 zu k_3 gleichzeitig die Größe der elektrolytischen Verteilungskonstanten anwächst, so besitzt das Faradaysche Gesetz in einem gegebenen Lösungsmittel für verschiedene Elemente eine um so vollständigere Gültigkeit, je ausgeprägter das elektrische Verhalten dieser Elemente gegen das Lösungsmittel ist.

Das andere Moment, von dem die binär-äquivalente Kopplung eines Elementes mit einer der Komponenten des Lösungsmittels abhängt, sind die zwischen den Flüssigkeitsmolekülen wirksamen molekularen Anziehungskräfte. Diese nehmen ausnahmslos mit steigender Temperatur ab. Infolgedessen muß auch der Genauigkeitsgrad des Faradayschen Gesetzes mit steigender Temperatur abnehmen. Dies äußert sich gleichzeitig in einem anderen, experimentell leichter prüfbaren Resultat, daß nämlich mit steigender Temperatur die Löslichkeit der bevorzugt löslichen Verbindungen abnehmen, die der zurückgedrängten dagegen zunehmen muß, weil bei der kritischen Temperatur die Verteilungskonstanten beider Verbindungen den Wert 1 erreichen. Mit Rücksicht darauf, daß für k_2 erheblich ungleich k_3 nur die eine der beiden Verbindungen eine größere Löslichkeit besitzt und somit praktisch nur diese in Frage kommt, können wir sagen, daß die Löslichkeiten von Säuren und Basen allgemein negative Temperaturkoeffizienten besitzen müssen.

Bevor wir zur Prüfung dieser Resultate an der Erfahrung übergehen, wollen wir noch auf die Rolle eingehen, die die Lösungsmittel bei der elektrolytischen Dissoziation spielen, und wollen dann noch einige Erweiterungen der vorstehenden Resultate geben.

Die Rolle der Lösungsmittel bei der elektrolytischen Dissoziation und in galvanischen Elementen.

Während ein Lösungsmittel seinen Zustand ändert, wirkt es auf gelöste Verbindungen also keinesfalls wie ein leerer

ıum, sondern übt auf sie, wie wir uns ausdrücken können, ıe binär-äquivalent koppelnde Kraft aus, indem es die finitätskonstanten k_2' und k_3' einander gleich macht und die ırteilungskonstanten von (EA) und (EK) im entgegengesetzten ıne beeinflußt. Wenn das Lösungsmittel seinen Zustand ıht weiter ändert, übt es auf gelöste Verbindungen keine äfte aus; aber die Rolle, die es spielt, indem es für die rbindungen (EA) und (EK) in der Gasphase je nach seinem stande mehr oder weniger verschiedene Verteilungskonstante sitzt, können wir trotzdem nicht mit der eines leeren Raumes ıntifizieren, denn dieser besitzt für beide Verbindungen gegen ı Gasphase die Verteilungskonstante 1. Wir können sie gegen mit der Rolle vergleichen, die den starren Verbindungen r Mechanik zukommt. Das Lösungsmittel leistet wie diese inerlei Arbeit, aber es bewirkt wie diese, daß die Vorgänge einer bestimmten Weise erfolgen, und zwar in einer anderen, ı wenn das Lösungsmittel bez. die starre Verbindung nicht rhanden wäre. Wir können somit ein Lösungsmittel, das dere Verbindungen elektrolytisch zu lösen vermag, vergleichen .t einem leeren Raum mit einer durch starre, diesem Raum gentümliche Verbindungen vorgeschriebenen binär-äquivalenten oppelung. Wie es nun in der Mechanik keine absolut starren erbindungen gibt, so wird sich auch ein Lösungsmittel nicht s absolut starre Verbindung verhalten, und es ist daher, wie hon erwähnt, sehr wohl möglich, daß seine Natur durch die uflösung von Verbindungen eine mehr oder weniger weitehende Änderung erfährt.

In den galvanischen Elementen spielen die Lösungsmittel atürlich ebenfalls die Rolle von starren Verbindungen. Wie ir etwa ein Schubkurbelgetriebe verwenden, um hin- und ergehende Energie in rotierende zu verwandeln, so benutzen ir die Lösungsmittel, um chemische Vorgänge, die sonst ngeordnet erfolgen, und deren Energie sich als Wärme ußern würde, in geordneter und zwar binär-äquivalent geoppelter Weise ablaufen zu lassen und so ihre Energie in alvanische Elektrizität umzusetzen. Wie eine maschinelle orrichtung nicht alle mechanischen Bewegungen in rotierende mzusetzen vermag, so vermag ein Lösungsmittel auch nicht lle chemischen Vorgänge binär-äquivalent zu koppeln; die

hierzu nötigen Bedingungen haben wir schon soeben dargelegt.

Erweiterung der vorstehenden Resultate auf die Bildung mehrwertiger und zusammengesetzter Ionen, über den Vergleich der gewöhnlichen elektrolytischen Spannungsreihen mit der Reihenfolge der elektrolytischen Lösungskonstanten und über die Existenzfähigkeit der Ionen.

Wir haben bisher nur die Bildung einwertiger Verbindungen und damit einwertiger Ionen betrachtet; die Erweiterung auf die Bildung mehrwertiger Verbindungen und entsprechend mehrwertiger Ionen ist jedoch ohne weiteres gegeben. Es handelt sich alsdann um die Reaktionen:

$$(E) + x\,(A) = (E A_x),$$
$$(E) + x\,(K) = (E K_x).$$

Wenn wir die Affinitätskonstanten dieser Reaktionen wie vorhin mit k_2 und k_3 bezeichnen und die Wertigkeiten von E durch hinzugefügte römische Ziffern andeuten, erhalten wir:

$$P_{E_I} = \frac{k_2}{k_3}, \quad P_{E_{II}} = \frac{k_{2_{II}}}{k_{3_{II}}}, \quad P_{E_{III}} = \frac{k_{2_{III}}}{k_{3_{III}}}.$$

Man überschaut leicht, daß man in analoger Weise auch für die Bildung zusammengesetzter Ionen bestimmte Ausdrücke für ihre elektrolytischen Verteilungskonstanten entwickeln, und daß man somit das ganze elektrische Verhalten der Elemente sowohl wie ihrer Verbindungen gegen jedes gegebene Lösungsmittel als Funktion der entsprechenden Affinitätskonstanten k_2 und k_3 darstellen kann, wozu noch ein von dem Zustande des Lösungsmittels abhängiger Faktor hinzukommt, der mit wachsenden Molekularkräften im Grenzfalle den Wert 1 erreicht.

In der gewöhnlichen elektrolytischen Spannungsreihe sind die Elemente nun nicht nach der Größe dieser elektrolytischen Verteilungskonstanten, sondern nach der Größe der Produkte dieser Konstanten mit den Dampfdrucken der betreffenden Elemente im festen Zustande (bei gasförmigen Elementen wird als Vergleichungskonzentration diejenige genommen, die dem Druck einer Atmospäre entspricht) oder vielmehr nach dem zugehörigen elektrolytischen Potentialen geordnet. Die Werte der elektrolytischen Potentiale kann man daher nur dann für

schiedene Elemente miteinander vergleichen, wenn man den schiedenen Konzentrationen Rechnung trägt, auf die sie ı beziehen. Außerdem enthält die praktisch gemessene ctrolytische Spannungsreihe nur diejenigen elektrolytischen entiale, die sich auf die Bildung von Ionen derjenigen rtigkeiten beziehen, in denen die betreffenden Elemente in 3bar en Konzentrationen in dem betreffenden Lösungsmittel tändig sind. Den Bildungskonstanten für Ionen verschiedener rtigkeiten entsprechen die elektrolytischen Potentiale:

$$e_{\mathrm{I}} = RT \ln P_{\mathrm{I}}, \quad e_{\mathrm{II}} = \frac{RT}{2} \ln P_{\mathrm{II}}, \quad e_{\mathrm{III}} = \frac{RT}{3} \ln P_{\mathrm{III}}.$$

ein Element in einem gegebenen Lösungsmittel Ionen verıiedener Wertigkeiten in meßbaren Konzentrationen nebenander zu bilden vermag, hängt, wie der Verfasser an anderer ılle[1]) eingehend dargelegt hat, von dem Werte der Zerzungsspannung des Lösungsmittels, der durch die Affinitätsnstante k_1' seiner Komponenten gegeben ist, und von der öße der Differenzen: $e_{\mathrm{I}} - e_{\mathrm{II}}$ bez. $e_{\mathrm{II}} - e_{\mathrm{III}}$ oder einer anderen ımbination der betreffenden elektrolytischen Potentiale ab.

Die Ausdrücke für die Löslichkeiten und Dissoziationsnstanten mehrwertiger Säuren und Basen ergeben sich in aloger Weise, so daß es wohl überflüssig ist, die entrechenden Formeln ausführlich zu entwickeln.

Die Resultate, zu denen wir gelangt sind, gelten natürlich r für verdünnte Lösungen, da nur für diese die Vorausızung der Gasgesetze berechtigt ist. In konzentrierteren sungen werden daher je nach den Umständen mehr oder niger erhebliche Abweichungen auftreten.

Was unsere anfängliche Voraussetzung anbetrifft, daß in iden Phasen keine anderen als die angegebenen Reaktionen olgen, so ist leicht ersichtlich, daß sich die gleichzeitige ldung mehrwertiger und auch zusammengesetzter Verbindungen oretisch ohne Schwierigkeit nebeneinander berücksichtigen lt, sobald wir die betreffenden Affinitätskonstanten kennen. ei der praktischen Bestimmung der betreffenden elektroischen Potentiale liegt jedoch eine große Schwierigkeit darin,

1) C. Fredenhagen, Zeitschr. f. anorg. Chem. 29. p. 432. 1902.

die einzelnen Vorgänge voneinander zu trennen, und unter Umständen wird es kaum möglich sein, zu entscheiden, auf welche chemischen Vorgänge die gemessenen Potentiale zurückzuführen sind.)

Was die Festsetzung des absoluten Nullpunktes und die Verfügung über die Werte von P_K und P_A anbetrifft, so ist schon bemerkt worden, daß andere Festsetzungen die gewonnenen Resultate nur um konstante Faktoren ändern.

Wenn endlich die Lösungsmittel mit wirklichen dissoziierenden Kräfte ansgestattet wären, so würden unsere Resultate Gültigkeit erlangen durch Hinzufügung von Faktoren, die diesen Kräften Rechnung trügen.

Vergleich der gewonnenen Resultate mit der Erfahrung.

Wir wollen nunmehr dazu übergehen, die Übereinstimmung der vorstehenden Resultate mit der Erfahrung zu prüfen. Von anorganischen Lösungsmitteln, deren elektrolytisches Lösungsvermögen hinreichend untersucht worden ist, kommen das Wasser, das Ammoniak, der Cyanwasserstoff und das Schwefeldioxyd in Frage. Da bei den drei letzteren Lösungsmitteln jedoch fast ausschließlich Neutralsalze und keine Säuren und Basen untersucht worden sind, so müssen wir uns hier auf das Wasser beschränken und können die drei anderen Lösungsmittel erst in einer späteren Arbeit behandeln, in der wir die vorliegende Theorie auf die Löslichkeit und Dissoziation von Neutralsalzen ausdehnen werden.

Wie die hohen Werte seiner Verdampfungswärme und Oberflächenspannung zeigen, sind im Wasser von gewöhnlicher Temperatur recht bedeutende Molekularkräfte wirksam. Wir können daher annehmen, daß die durch Gleichungen (7) bis (9) gegebenen Grenzwerte nahe erreicht sind. Die Spaltungsprodukte des Wassers sind die Hydroxylgruppe und der Wasserstoff. Nach Gleichung (9) sollen sich alle Elemente für die $k_2 : k_3 > 1$ als Kationen, und diejenigen für die dieses Verhältnis kleiner als 1 ist, als Anionen lösen, während sich für die Elemente mit angenähert gleichen Affinitäten zu den Komponenten des Lösungsmittels gegen dieses ein praktisch neutrales Verhalten ergibt. Wenn wir die bekannteren Elemente

nach diesem Gesichtspunkte hin anordnen, erhalten wir in Übereinstimmung mit der Erfahrung:

I. $k_2 : k_3 > 1$,

elektronegativ: K, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Tl, Ni, Pb, Sn, Cu, Ag, Hg.

II. $k_2 : k_3$ angenähert gleich 1,

elektrisches Verhalten praktisch neutral: As, B, P, N, C.

III. $k_2 : k_3 < 1$,

elektropositiv: Te, Se, S, J, Br, Cl, F.

Innerhalb der ersten Gruppe sind gemäß Gleichung (9) die Elemente um so elektronegativer je größer, und in der dritten Gruppe um so elektropositiver, je kleiner das Verhältnis k_2 zu k_3 ist.

Die Verteilungskonstante der Basen ist nach Gleichung (8) gleich $\sqrt{k_2/k_3}$, die der Säuren gleich $\sqrt{k_3/k_2}$. Auch dieses Resultat ist, wie man leicht überblickt, zutreffend, soweit unsere Kenntnis der entsprechenden Affinitäts- und Verteilungskonstanten überhaupt einen Vergleich mit der Erfahrung zuläßt, und sofern es sich nicht um derartige konzentrierte Lösungen handelt, daß die Voraussetzungen nicht mehr zutreffen, auf denen diese Resultate aufgebaut sind.

Da die Quadrate von β und γ gleich den entsprechenden elektrolytischen Verteilungskonstanten der Elemente sind, so folgt hieraus die Parallelität zwischen den elektrolytischen Verteilungskonstanten und den Löslichkeiten der entsprechenden Säuren und Basen, die wir schon an früherer Stelle besprochen haben.

Die Affinitäten der Elemente zur Hydroxylgruppe und zum Wasserstoff schwanken in ganz ungeheuren Grenzen, und entsprechend müssen die Werte ihrer elektrolytischen Verteilungskonstanten und die Verteilungskonstanten der Säuren und Basen ungeheure Verschiedenheiten aufweisen, wie es tatsächlich der Fall ist. Die Affinitätskonstanten k_2' und k_3' sind nach Gleichung (7) gleich $\sqrt{k_2 \cdot k_3}$. Für den Fall, daß k_1 und k_3 einander reziprok wären, so müßten k_2' und k_3' gerade gleich 1 werden. Man sieht also, daß sehr große Verwandtschaften zur einen Komponente des Lösungsmittels und entsprechend kleine zur anderen zu kleinen Werten der Affini-

tätskonstanten k_2' und k_3' führen. Die Kombination der Gleichungen (7) und (8) führt daher zu dem Resultat, daß ungewöhnlich große, durch mehr oder weniger reziproke Affinitäten zu den Komponenten des Lösungsmittels verursachte Werte von β und γ von kleinen Werten von k_2' und k_3' begleitet werden. Soweit man sehen kann, wird auch dies Resultat durch die Erfahrung vorzüglich bestätigt. Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß die Kenntnis von β bez. γ und k_2' bez. k_3' ausreicht, um mit Hilfe der gegebenen Gleichungen alle anderen in dieser Abhandlung verwandten Daten zu berechnen. Versuche in dieser Richtung sollen in einer späteren Arbeit gemacht werden.

Auch die vorhin gezogene Folgerung unserer Theorie, daß die Löslichkeit der Säuren und Basen mit steigender Temperatur abnehmen muß, ist in fast allen Fällen erfüllt, da sich mit Ausnahme der Borsäure und des Calciumhydroxyds alle Säuren und Basen mit positiver Wärmetönung lösen.

Was die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes für wässerige Lösungen anbetrifft, so muß es für die verschiedenen Elemente um so ungültiger werden, je weniger k_2 und k_3 voneinander verschieden sind, da ja alsdann die Wasserstoff- und die Hydroxylverbindungen keine ausreichend verschiedenen Löslichkeiten besitzen. Selen und Tellur sind zwei Elemente, deren Affinitäten zum Wasserstoff und zur Hydroxylgruppe nach ihrem chemischen Verhalten nicht besonders verschieden sind, und Le Blanc weist in seinem Lehrbuche der Elektrochemie[1]) darauf hin, daß diese beiden Elemente in wässerigen Lösungen sowohl als Kationen wie als Anionen, d. h. als Wasserstoff- wie als Hydroxylverbindungen vorhanden sein können, wie wir es nach unserer Theorie auch zu erwarten hätten. Der Verfasser möchte noch auf einen anderen Fall dieser Art hinweisen, nämlich auf das Verhalten des einwertigen Kupfers. Es ist bekannt, daß das einwertige Kupfer zur Hydroxylgruppe nur eine geringe Affinität besitzt, und andererseits zeigt die Beständigkeit des Cuprohydrürs, daß es zum Wasserstoff eine immerhin schon erhebliche Affinität besitzt. Da nun eine Herstellungsweise des Cuprohydrürs darauf be-

1) Le Blanc, Lehrb. d. Elektrochemie II. Aufl. p. 220. 1900.

uht, daß man es durch unter-phosphorige Säure aus einer wässerigen Kupfersulfatlösung ausfällt[1]), so muß es in der Tat eben dem Cuprohydroxyd in wässerigen Lösungen schon in merklicher Konzentration beständig sein, wie es nach der Größe seiner Affinitäten zum Wasserstoff und zur Hydroxylgruppe auch wahrscheinlich ist. Das einwertige Kupfer muß daher vom Faradayschen Gesetz merkliche Abweichungen zeigen. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß die Beachtung dieses Umstandes auch zur Aufklärung des Kupfervoltameters beitragen kann.

Es sei endlich noch bemerkt, daß die Tatsache, daß sich gerade die Elemente gegen Wasser praktisch elektrisch neutral erhalten, denen wir nach ihrem chemischen Verhalten ungefähr gleiche oder doch nicht erheblich verschiedene Affinitäten zum Wasserstoffe und zur Hydroxylgruppe zuschreiben müssen, zu dem Schlusse führt, daß der von uns gewählte und der wirkliche absolute Nullpunkt auf keinen Fall weit auseinander liegen.

Wenn nun auch wegen unserer mangelnden Kenntnis der genauen Werte der Affinitätskonstanten k_2 und k_3 eine exakte Berechnung der elektrolytischen Verteilungskonstanten vorderhand nicht durchführbar ist, so zeigen die vorstehenden Darlegungen, abgesehen davon, daß sie qualitativ wohl das ganze Tatsachenmaterial wiedergeben, auch soviel Übereinstimmungen nach der quantitativen Seite, daß der Verfasser hoffen darf, daß die dargelegte Theorie den Tatsachen in allen wesentlichen Punkten entspricht.

Zusammenfassung.

1. Die elektrolytische Dissoziation ist thermodynamisch durch eine binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte charakterisiert. Diese Koppelung bedingt eine besondere Form des Verteilungssatzes. Bei vollständig frei beweglichen Molekülen setzt das Verteilungsgleichgewicht voraus, daß alle Komponenten in beiden Phasen gleiche chemische Potentiale besitzen. Bei nur freier Beweglichkeit in einer Phase und binär-

1) O. Dammer, Handbuch d. anorg. Chem. 2. 2. p. 646.

äquivalenter Koppelung der Spaltungsprodukte in der andere ist das Verteilungsgleichgewicht erreicht, sobald die unge spaltenen Verbindungen in beiden Phasen gleiche Potentia und ihre Komponenten gleiche Potentialunterschiede besitze

2. Das Prinzip der Gleichheit von Aktio und Reakt führt zur Festsetzung eines absoluten Nullpunktes, von de gezeigt werden konnte, daß er dem wirklichen Nullpunk jedenfalls sehr nahe kommt.

3. Der Begriff der dissoziierenden Kräfte wurde defini als die Arbeit, die man beim isothermen und reversibl Transport eines Mols einer gegebenen Verbindung aus d Gas- in die Flüssigkeitsphase gewinnen kann.

4. Zwischen den Affinitätskonstanten k und k' einer Ve bindung in Gas- und Flüssigkeitsphase und dem Verhältnis der Konzentrationen der ungespaltenen Verbindung in Flüssig keits- und Gasphase besteht die Beziehung:

$$\frac{k}{k'} = \partial a,$$

worin a ein Faktor ist, der etwaigen dissoziierenden oder assoziierenden Kräften des Lösungsmittels Rechnung trägt, und der beim Fehlen dieser Kräfte gleich 1 wird.

5. Es wurde die Frage diskutiert, ob das Vorhandensei dissoziierender Kräfte mit der Gültigkeit des Massenwirkung gesetzes für die gelösten Verbindungen vereinbar ist, und wurde darauf hingewiesen, daß in Anbetracht der unter 4. gebenen Beziehung zwischen den Affinitätskonstanten k un die Existenz dissoziierender Kräfte bei der elektrolytis Dissoziation von Säuren und Basen nicht als notwendi scheint.

6. Es wurde gezeigt, daß die zwischen den Mol des Lösungsmittels wirksamen molekularen Anziehung auf eine binär-äquivalente Koppelung der Spaltungspr des Lösungsmittels hinwirken, und daß sie indirekt au solche Koppelung der Spaltungsprodukte gelöster Verbi herbeiführen können, da sie auf eine Gleichheit der A konstanten k_2' und k_3' hinwirken.

7. Für den Grenzfall, daß bei sehr großen M

ı die Gleichheit von k_2' und k_3' praktisch erreicht ist, n sich die Grenzgleichungen:

$$k_2' = k_3' = \sqrt{k_2 \cdot k_3},$$

$$\beta = \sqrt{\frac{k_3}{k_2}}, \qquad P_{\frac{+}{E}} = \frac{k_2}{k_3},$$

$$\gamma = \sqrt{\frac{k_3}{k_2}}, \qquad P_{\frac{-}{E}} = \frac{k_3}{k_2}.$$

, unsere heutige Kenntnis der Affinitätskonstanten k_2 und k_3 Vergleich mit der Erfahrung zuläßt, und sofern nicht ı Abweichungen unserer Voraussetzungen vorliegen, ist Theorie in Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Das Faradaysche Gesetz ist ein Grenzgesetz. Der igkeitsgrad, mit dem es in einem gegebenen Falle er- ıt, hängt von zwei Momenten ab; erstens von der Größe när-äquivalent koppelnden Kraft des Lösungsmittels und ns von der Verschiedenheit der Affinitätskonstanten k_2 ,. Die erstere Bedingung besagt, daß das Faraday- ıesetz für verschiedene Lösungsmittel um so ungültiger je geringer die in ihnen wirksamen Molekularkräfte sind, ns der zweiten Bedingung folgt, daß es für den gegebenen ıd eines Lösungsmittels für verschiedene Elemente mit von dem Verhältnis der Affinitätskonstanten k_2 und k_3 gigen verschiedenen Genauigkeitsgrade erfüllt ist. Die ung liefert auch hierfür bestätigende Resultate.

(Eingegangen 24. April 1905.)

4. *Über eine Theorie des elektrischen und dielektrischen Verhaltens der Leiter zweiter Klasse;* *von C. Fredenhagen.*

In der vorstehenden Abhandlung sind wir zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Die elektrolytische Dissoziation ist thermodynamisch einzig und allein durch eine binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte charakterisiert. 2. Die Ausdrucksweise, daß die Spaltungsprodukte eines Elektrolyten elektrisch geladen sind, ist in thermodynamischer Hinsicht nur ein bildlicher Ausdruck für ihre binär-äquivalente Koppelung und sagt nichts über die Ursache dieser Koppelung aus. 3. Die molekularen Anziehungskräfte zwischen den Molekülen eines Lösungsmittels bewirken eine binär-äquivalente Koppelung der in ihm befindlichen Spaltungsprodukte. 4. Andere Kräfte gleicher oder wenigstens ähnlicher Größenordnung, die eine solche Koppelung herbeiführen könnten, sind nicht vorhanden.

Wenn aber die elektrolytische Dissoziation allein durch die binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte charakterisiert ist, so ergibt sich hieraus die Folgerung, daß sich chemische Vorgänge überall dort, wo sie binär-äquivalent gekoppelt erfolgen, unter den geeigneten Bedingungen (Anordnung als galvanisches Element, geschlossener Leiterkreis) als galvanischer Strom äußern müssen. Kein anderer als Faraday hat übrigens eine durchaus ähnliche Auffassung von dem Wesen der galvanischen Elektrizität vertreten, wie sie in dieser Folgerung zum Ausdruck kommt. Helmholtz sagt von ihm in seiner bekannten Faraday-Gedächtnisrede, daß er wiederholt die Überzeugung ausgesprochen habe, daß die beiden unter dem Namen der chemischen Verwandtschaft und der Elektrizität bekannten Naturkräfte durchaus identisch seien. In den Schriften Faradays selbst findet sich unter anderem folgende Stelle: „Die Einerleiheit der Kraft, welche den Volta-

schen Strom oder das elektrische Agens ausmacht, mit derjenigen, welche die Elemente elektrisch zusammenhält, oder in anderen Worten, mit der chemischen Verwandtschaft, schien darauf hinzudeuten, daß die Elektrizität der Säule nichts anderes sei, als eine Äußerungs-, Erscheinungs- oder Daseinsweise der wahren chemischen Aktion oder vielmehr ihrer Ursache, und ich habe demgemäß bereits gesagt, daß ich mit denen übereinstimme, welche glauben, daß die Elektrizität von chemischen Kräften hergegeben werde.“ [1])

Wenn wir das bekannte Helmholtzsche Bild, daß Wärme eine ungeordnete, Arbeit aber eine geordnete Bewegung der Moleküle darstelle, etwas modifizieren, so können wir unter Verwertung der in der vorstehenden Abhandlung gezogenen Folgerungen der Faradayschen Auffassung die folgende einfache Form geben: „Ungeordnete chemische Vorgänge äußern sich als Wärme, binär-äquivalent gekoppelte als galvanischer Strom.“ Die Kräfte, die diese binär-äquivalente Koppelung herbeiführen, sind die zwischen den Molekülen der Verbindungen wirksamen Molekularkräfte, und es müßte hiernach das elektrische Verhalten der Leiter zweiter Klasse von der Größe der in ihnen wirkenden Molekularkräfte abhängen. Dieser Schluß aber läßt sich an der Erfahrung prüfen, und wir werden im folgenden sehen, ob die sich aus ihm ergebenden Folgerungen mit dem tatsächlichen Verhalten der Leiter zweiter Klasse übereinstimmen.[2])

Da nach unserer Auffassung der galvanische Strom nur eine besondere, an die binär-äquivalente Koppelung gebundene Äußerungsform der chemischen Energie darstellt, so ergibt sich hieraus ohne weiteres das Faradaysche Gesetz, daß nämlich einem bestimmten chemischen Umsatz auch immer ein bestimmter Strom entspricht. Vorausgesetzt ist hierbei, daß der

---

1) Vgl. W. Ostwald, „Die Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre“ p. 550.

2) Wenn wir uns dabei die Umsetzung chemischer in elektrische Energie durch das Bild der elektrisch geladenen Spaltungsprodukte plausibel machen wollen, so können wir uns immerhin, wie in der vorhergehenden Abhandlung bemerkt, vorstellen, daß die Spaltungsprodukte überall dort, wo sie binär-äquivalent gekoppelt, zugleich auch mit elektrischen Ladungen versehen sind.

betreffende chemische Vorgang vollständig binär-äquivalent gekoppelt erfolgt. Wenn dies nicht oder nur teilweise der Fall ist, kann sich die chemische Energie entweder überhaupt nicht oder nur zum Teil als elektrische Energie äußern, wie wir dies schon in der vorstehenden Abhandlung dargelegt haben.

Im weiteren wollen wir nunmehr untersuchen, in welcher Weise der binär-äquivalente Verlauf chemischer Vorgänge von dem Zustande des betreffenden Systems abhängt. Da es sich bei den elektrolytischen Vorgängen um Reaktionsvorgänge handelt, so müssen wir das Gleichgewicht einer Verbindung mit ihren Spaltungsprodukten als ein dynamisches auffassen. Nach dem Massenwirkungsgesetz sind alle chemischen Verbindungen bis zu einem gewissen Grade in ihre Spaltungsprodukte zerfallen. Die dynamische Auffassung der chemischen Gleichgewichte besagt nun, daß in einem chemischen System ein andauernder Austausch der Spaltungsprodukte zwischen den verschiedenen Molekülen stattfindet. Hieraus folgt aber nach der kinetischen Auffassung, daß unter allen Umständen ein gewisser Bruchteil dieses Austausches binär-äquivalent gekoppelt stattfinden muß, daß also für diesen Bruchteil des Gesamtaustausches der Austausch in der Weise erfolgt, daß die Spaltungsprodukte auch in das kleinste Raumteilchen nur in äquivalenten Mengen ein- und austreten. Wir haben also zu unterscheiden zwischen der Gesamtdissoziation und dem Bruchteil dieser Gesamtdissoziation, für den der Ausgleich binär-äquivalent gekoppelt erfolgt.

Die Größe dieses Bruchteiles hängt naturgemäß von dem Zustande des betreffenden Systems ab, was wir uns etwa in folgender Weise veranschaulichen können. Im idealen Gasraum entspricht dem chemischen Gleichgewicht nach der kinetischen Auffassung ein regelloses Spiel der Atome — wenn wir für einen Augenblick die Spaltungsprodukte der Verbindung Atome nennen —, das sich darin äußert, daß in den kleinsten Raumteilchen ihre Konzentrationen innerhalb weiter Grenzen schwanken. Je weiter wir uns von dem idealen Gaszustande entfernen, d. h. je mehr die Wirkung der Molekularkräfte zunimmt, um so mehr wird durch die volumverringernde Wirkung dieser Kräfte das regellose Spiel der Atome zu einem zwangsweise geregelteren, und die eintretenden Abweichungen der Kon-

zentrationen der Komponenten von einem durch ihre Äquivalentheit bestimmten Grenzwert immer geringer. Nach der Wahrscheinlichkeit wird dabei stets ein gewisser Bruchteil der Bewegung der Atome beider Komponenten in der Weise erfolgen, daß für ihn auch während des Reaktionszustandes eine Äquivalentheit besteht, d. h. daß für diesen Bruchteil der Gesamtdissoziation sich die Spaltungsprodukte wie binär-äquivalent gekoppelt verhalten. Im idealen Gasraum wird dieser Bruchteil der Atombewegung ungeheuer gering sein, aber mit wachsender Wirkung der Molekularkräfte, d. h. mit abnehmendem Volumen, wird er zunehmen, und bei sehr großen Molekularkräften wird praktisch die ganze Atombewegung binär-äquivalent gekoppelt erfolgen.

Da nun die binär-äquivalent gekoppelt erfolgenden chemischen Vorgänge nach unserer Auffassung das elektrische Verhalten des betreffenden Systems bedingen, so können wir diesen Bruchteil der Gesamtdissoziation als Ionendissoziation bezeichnen, womit wir jedoch keine andere Vorstellung als die der binär-äquivalenten Koppelung verbinden. Nach den vorstehenden Ausführungen kann die Ionendissoziation stets nur einen Bruchteil der Gesamtdissoziation betragen. Ihr relativer Betrag im Vergleich zu dieser wächst mit zunehmenden Molekularkräften und kann bei sehr großen Molekularkräften praktisch gleich 1 werden. Der absolute Betrag der Ionendissoziation, das ist also die Anzahl der binär-äquivalent gekoppelten Spaltungsprodukte, hängt von den Affinitätskonstanten und den Konzentrationen der das System bildenden Verbindungen ab, und ist außerdem, wie in der vorstehenden Abhandlung dargelegt, eine Funktion der in dem System wirksamen Molekularkräfte.

Der absolute und der relative Betrag der Ionendissoziation müssen nun nach unserer Auffassung für das elektrische Verhalten der Leiter zweiter Klasse ausschlaggebend sein, und es fragt sich zunächst, in welcher Weise sich diese beiden Faktoren geltend machen. Es ergibt sich ziemlich einfach, daß die Dielektrizitätskonstante außer von einem etwaigen Einfluß der Dichte ausschließlich von dem relativen Betrage der Ionendissoziation abhängt, und daß die Zahl der Ionen auf sie ohne Einfluß ist. Von dem Einfluß der Raumerfüllung

abgesehen, müßte hiernach ein System eine um so größere Dielektrizitätskonstante besitzen, je vollkommener die binär-äquivalente Koppelung seiner Spaltungsprodukte ist. Die elektrische Leitfähigkeit ist im Gegensatz hierzu weniger von dem relativen als von dem absoluten Betrage der Ionendissoziation abhängig. Außerdem aber hängt sie noch von einer anderen Größe ab, die den Namen einer Wanderungsgeschwindigkeit erhalten hat, und die sich aus der Geschwindigkeit ergibt, mit der sich Störungen des Gleichgewichtes in dem betreffenden System fortpflanzen.[1])

1) Man definiert die Wanderungsgeschwindigkeit gewöhnlich als die durch den Reibungswiderstand bedingte Geschwindigkeit, mit der sich die Ionen unter dem Einfluß einer bestimmten Kraft bewegen. Da man den Reibungswiderstand, den die Ionen im Lösungsmittel erfahren, als sehr groß ansehen kann, so ergibt diese Auffassung in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß die Geschwindigkeit der Ionen der wirkenden Kraft proportional ist. Der Verfasser möchte hier darauf hinweisen, daß auch eine etwas weniger grob-mechanische Auffassung zu demselben Resultat führt. Denn wenn wir die Wanderungsgeschwindigkeiten einfach der Tatsache gemäß als die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten von Gleichgewichtsstörungen bezeichnen und uns keine weiteren Vorstellungen über ihren jedenfalls sehr komplizierten Mechanismus machen, so folgt diese Proportionalität, wenn wir, wie es durchaus berechtigt erscheint, die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der treibenden Kraft proportional setzen. Als treibende Kraft aber hätten wir das an der Grenzfläche Elektrode—Elektrolyt vorhandene Konzentrationsgefälle anzusehen, auf das wir die an der Elektrode vorhandene Potentialdifferenz nach der Nernstschen osmotischen Theorie ja stets zurückführen können.

Das Kohlrauschsche Gesetz der Unabhängigkeit der Wanderung der Ionen folgt bei beiden Auffassungen aus fast derselben Überlegung, indem man in dem einen Falle annimmt, daß sich die Ionen nur durch das reine Lösungsmittel bewegen, und in dem anderen noch hinzufügt, daß sie fast ausschließlich mit den Komponenten des Lösungsmittels reagieren. Man sieht auch aus beiden Auffassungen, daß dies Gesetz nur ein Grenzgesetz für sehr verdünnte Lösungen darstellt.

In der Mehrzahl der Fälle führen somit beide Auffassungen zu demselben Resultate; jedoch bietet unsere manche Vorteile. So z. B. führt sie, da die elektrolytischen Vorgänge zwangsweise binär-äquivalent erfolgen, zu einem Resultat, das aus der anderen Auffassung sich nur gezwungen ergeben würde und bisher noch nicht gezogen ist, daß nämlich die beiden Spaltungsprodukte eines Lösungsmittels gleich schnell wandern müssen, vorausgesetzt, daß sie wirklich an der Elektrode zur Abscheidung gelangen. Anderenfalls muß auf die Elektrodenvorgänge Rücksicht genommen werden. Beim Wasser sind die Spaltungsprodukte der Wasser-

Wir wollen zunächst auf das dielektrische Verhalten der iter zweiter Klasse eingehen. Wenn wir von einem etwaigen ıfluß der Dichte absehen, so hängt es nur von der Voll- nmenheit der binär-äquivalenten Koppelung der Spaltungs- ›dukte oder dem relativen Werte der Ionendissoziation ab. diese mit zunehmender Kondensierung des Systems zu- amt, muß somit gleichzeitig sein dielektrisches Verhalten wachsen. Alle Momente, die für eine weitgehende Konden- rung charakteristisch sind, wie die Oberflächenspannung und ı Verdampfungswärme und auch die Kompressibilität müssen nit gleichzeitig für ein hohes dielektrisches Verhalten charak- istisch sein. Daß in der Tat eine solche Parallelität vor- nden ist, darauf hat wohl zuerst Brühl[1]) hingewiesen. Wir ben in nachstehender Tabelle eine Zusammenstellung der tsprechenden Daten für die wichtigeren der bisher unter- chten anorganischen Lösungsmittel und fügen zum Vergleich ı Angaben über das Benzol hinzu. Von unserem Stand- nkte ist zu dieser Tabelle zu bemerken, daß eine völlige ıralleliät nur bei einfach binären Verbindungen zu erwarten . Bei komplizierteren Verbindungen werden sich mit der ndensierung des Systems zugleich eine Reihe weiterer ıktoren ändern, die auf die Vollkommenheit der binär-äqui- lenten Koppelung wenig oder gar keinen Einfluß haben, gegen aber die Werte der Verdampfungswärmen, Oberflächen- annungen und Kompressibilitäten deutlich beeinflussen.

---

off und die Hydroxylgruppe. Da an der Anode jedoch nicht die ydroxylgruppe, sondern nur Sauerstoff zur Abscheidung gelangt, so mmt es darauf hinaus, daß in Wirklichkeit nicht die einwertige Hydroxyl- ppe, sondern der zweiwertige Sauerstoff der Wanderung unterliegt, obei er sich mit dem nicht abgeschiedenen Wasserstoff stets wieder zur ydroxylgruppe vereinigt. Die Wanderungsgeschwindigkeiten des Wasser- off- und des Hydroxylions müssten sich hiernach wie 2 zu 1 verhalten. ie praktischen Bestimmungen ergeben etwa 318 zu 174, so daß dieses rhältnis ziemlich angenähert erfüllt ist. Daß keine vollständige Über- stimmung vorliegt, kann an Meßfehlern, aber nach unserer Auffassung ensogut daran liegen, daß die Wanderungsgeschwindigkeiten durch Zu- tze beeinflußt werden, und daß sie schon in verdünnten Säure- und lkalilösungen, deren man zur Bestimmung dieser Zahlen bedarf, nicht ehr völlig mit denen in reinem Wasser übereinstimmen.

1) J. W. Brühl, Zeitschr. f. phys. Chem. 30. p. 1. 1899.

	Dielektrizitäts-konstante		Verdampfungs-wärme bei Atmosphären-druck		Gehobene Molekelzahl[6])	Kritische Temperatur	Kritischer Druck
Wasser	+17°	81,7[1])	+100°	536	337	365	197
Ammoniak	−34	22[2])	− 34	329	2460	+130	115
Schwefeldioxyd	+14	13,75[3])	− 10	92	521	+157	79
Cyanwasserstoff	+21	95[4])	+ 26	211[5])	—	—	—
Ameisensäure	+20	57[1])	+ 99	103	64,3	—	—
Methylalkohol	+16	32,5[1])	+ 66	267	60	+236	73
Äthylalkohol	+15	21,7[1])	+ 78	205	38,5	+234	65
Benzol	+18	2,2[1])	+ 80	92	27,8	288	48

Von großem Einfluß auf die Werte dieser Größen ist die Temperatur. Ein exakter Vergleich für verschiedene Lösungsmittel setzt weiter die Berücksichtigung ihrer kritischen Daten voraus. Daher sind diese in der Tabelle aufgenommen, und außerdem allen einzelnen Werten die Temperaturen beigefügt, bei denen sie gefunden wurden. Daten, denen keine Literaturnachweise beigegeben, sind den Tabellen von Landolt und Börnstein entnommen. Da die Verdampfungswärmen und Oberflächenspannungen mit steigender Temperatur abnehmen, so folgt dasselbe für das dielektrische Verhalten. Und es ist ja durch umfangreiche Untersuchungen besonders von Drude[7]) und Abegg[8]) nachgewiesen worden, daß die Dielektrizitätskonstante fast ausnahmslos aller Stoffe mit steigender Temperatur abnimmt.

1) P. Drude, Zeitschr. f. phys. Chem. **23.** p. 267. 1897.

2) W. D. Coolidge, Wied. Ann. **69.** p. 125. 1899.

3) H. M. Goodwin u. M. de Kay Thompson, Physik. Review **9.** p. 38. 1899.

4) H. Schlundt, Journ. of phys. Chem. **5.** p. 157. 1901.

5) M. Berthelot, Thermochimie **2.** p. 168.

6) Die Zahlen für Ammoniak und Schwefeldioxyd sind nach Angaben von L. Grunmach, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Berlin 1900. p. 829, berechnet und beziehen sich auf −29 bez. −25°. Die übrigen Angaben sind nach K. Schiff, Liebigs Ann. **228.** p. 47. 1884, und beziehen sich auf die Siedetemperaturen unter Atmosphärendruck. Vgl. auch W. Ostwald, Lehrbuch I. p. 526.

7) P. Drude, l. c.

8) R. Abegg, Wied. Ann. **60.** p. 54. 1897.

Beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand acht die Dielektrizitätskonstante aller Leiter zweiter Klasse nen Sprung und ist für den festen Zustand stets kleiner s für die flüssigen. Z. B. ist die Dielektrizitätskonstante s Eises ungefähr gleich 3, während die des flüssigen Wassers i gleicher Temperatur größer als 80 ist. Bei unserer Auf-sung ist dies Ergebnis offenbar so zu deuten, daß im festen stande zwischen den verschiedenen Molekülen nur ein sehr ngelhafter Austausch der Spaltungsprodukte stattfindet, der lleicht durch einen kristallinischen Zustand verursacht wird, hrend wir uns diesen Austausch im flüssigen Zustande als ehr oder weniger vollkommen vorstellen können. Beim Über-ng aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand kann eine f ähnliche Ursachen zurückzuführende Diskontinuität nicht rhanden sein. Wir werden erwarten, daß sich die Dielek-izitätskonstante bei dieser Zustandsänderung in derselben eise wie die in dem System wirksamen Molekularkräfte, also ehr oder wenig stetig ändern. In Übereinstimmung hiermit t z. B. Eversheim[1]) gefunden, daß die Dielektrizitätskon-ante des flüssigen Schwefeldioxyds in dem Intervall von 14 is 157° von 14,3 auf 2,1 abnimmt, wobei in der Nähe der si 154,2° liegenden kritischen Temperatur ein relativ starker bfall, jedoch kein Sprung stattfindet.

Der Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante nd der Oberflächenspannung ist von N. A. Hesehus[2]) äher untersucht worden an Gemischen von Äther und Chloro-rm, sowie von Alkohol und Wasser. Es ergab sich, daß er Temperaturkoeffizient beider Eigenschaften nahe derselbe ar, und daß beide Eigenschaften sich in gleicher Weise mit er Zusammensetzung der Gemische ändern, und den Gemischen it einer maximalen Oberflächenspannung auch eine maximale ielektrizitätskonstante zukommt.

Was die Dielektrizitätskonstante der Lösungen anbetrifft, o kann sie von der des reinen Lösungsmittels nur insofern erschieden sein, als durch die Auflösung des betreffenden toffes die Molekularkräfte und die Dichte des Lösungsmittels

1) P. Eversheim, Ann. d. Phys. 8. p. 539. 1902; 13. p. 492. 1904.
2) N. A. Hesehus, Jahrb. d. Elektrochem. 7. p. 155. 1900.

beeinflußt werden. Solche Änderungen sind aber bei verdünnten Lösungen mehr oder weniger gering, und die Dielektrizitätskonstante verdünnter Lösungen kann daher von der des reinen Lösungsmittels nur unwesentlich verschieden sein. Die umfangreichen Messungen von Drude[1]) liefern auch für dieses Resultat völlige Bestätigung. Selbstverständlich ist natürlich, daß die Dielektrizitätskonstante der Lösungen ebenso wie die der reinen Lösungsmittel mit steigender Temperatur abnimmt.

Unsere Auffassung läßt auch voraussehen, daß die Leiter zweiter Klasse gegen elektrische Wellen verschiedener Schwingungszahlen ein verschiedenes Verhalten zeigen. Nach unserer Auffassung wird die Fortpflanzung der elektrischen Energie durch die binär-äquivalent erfolgenden Zusammenstöße oder Oszillationen der Spaltungsprodukte des Elektrolyten vermittelt. Solange wir mit Wechselströmen arbeiten, deren Wechselzahl klein ist, gegen die Zahl dieser binär-äquivalenten Oszillationen kann eine praktisch quantitative Fortpflanzung der elektrischen Energie durch den Elektrolyten stattfinden. Sobald aber beide von gleicher Größenordnung sind, kann die elektrische Energie bei ihrem Eintritt in den Elektrolyten nicht vollständig von den Oszillationen der Spaltungsprodukte aufgenommen werden. Es wird demnach auch keine quantitative Fortpflanzung durch den Elektrolyten möglich sein. Nur ein Teil der hineingeschickten elektrischen Energie wird somit den Elektrolyten als elektrische Energie verlassen können, während der andere absorbiert und in Wärme umgesetzt wird. Wie weitgehend die betreffenden Wellen absorbiert werden, wird dabei von dem Verhältnis ihrer Schwingungszahl zur Zahl der binär-äquivalenten Oszillationen, und von der Dicke der Flüssigkeitsschicht abhängen. Wenn endlich die Schwingungszahl groß ist gegen die Zahl der Oszillationen, so wird eine Fortleitung der elektrischen Energie praktisch überhaupt nicht mehr eintreten, und die elektrische Energie muß vollständig absorbiert werden, wenn nicht irgend ein anderer Vorgang ihre Fortleitung übernimmt, wobei andere Reaktionen, und schließlich bei Lichtwellen Vorgänge innerhalb der einzelnen Moleküle in Frage kommen könnten.

1) P. Drude, l. c.

Da die Zahl sowohl der binär-äquivalent wie der überhaupt erfolgenden Oszillationen der Spaltungsprodukte von Elektrolyt zu Elektrolyt verschieden ist, so wird diese Erscheinung in verschiedenen Elektrolyten bei sehr verschiedenen Wechselzahlen des elektrischen Stromes eintreten. Wir können hierbei erwarten, daß die Absorption der elektrischen Wellen ceteris paribus schon bei um so größeren Wellenlängen stattfindet, je zusammengesetzter die binär-äquivalent gekoppelten Spaltungsprodukte sind, und ein je größeres Verbindungsgewicht sie besitzen. Es sei nur ein Fall angeführt, der deutlich für unsere Auffassung spricht. Drude hat bei seinen erwähnten umfangreichen Messungen unter anderem gefunden, daß sich die Dielektrizitätskonstante des Amylalkohols bei langsamen elektrischen Schwingungen gleich 16, bei schnellen aber nur gleich 4 ergibt, und daß das Absorptionsvermögen des Amylalkohols für 75 cm lange Wellen etwa ebenso groß ist als dasjenige einer Kupfersulfatlösung von etwa 20000 mal größerer Leitfähigkeit.

Wir wenden uns nunmehr dem elektrischen Leitvermögen der Leiter zweiter Klasse zu, das von dem absoluten Betrage der Ionendissoziation, also von der Konzentration der Ionen und von ihren Wanderungsgeschwindigkeiten abhängt. Da nach dem Massenwirkungsgesetz alle Verbindungen mehr oder weniger in ihre Spaltungsprodukte zerfallen sind, und nach der Wahrscheinlichkeit stets ein, wenn auch unter Umständen ungeheuer geringer Bruchteil als Ionendissoziation funktionieren muß, und da wir keinen Grund haben, anzunehmen, daß die Wanderungsgeschwindigkeiten jemals gleich Null werden, so führt unsere Auffassung im Einklang mit der Erfahrung[1]) zu dem Resultate, daß keine Verbindung ein absoluter Nichtleiter sein kann, sondern daß alle eine wenn auch zuweilen ungeheuer geringe Leitfähigkeit besitzen müssen.

Irgend welche Gesetzmäßigkeiten über die Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeiten von der Natur des Lösungsmittels sind bisher nicht entwickelt worden. Nur zu einem Resultat hat die Erfahrung bisher geführt, das auch im Einklang steht mit den theoretischen Vorstellungen, die man sich

1) Vgl. z. B. H. v. Helmholtz, Vorträge und Reden 2. p. 274.

über die Natur der Wanderungsgeschwindigkeiten bilden kann, daß nämlich die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in allen Lösungsmitteln ausnahmslos mit der Temperatur zunehmen.

Die Gesamtkonzentration der Spaltungsprodukte eines reinen Lösungsmittels hängt von der Affinitätskonstanten und von der aktiven Menge des Lösungsmittels ab. Mit steigender Temperatur nimmt die aktive Menge des Lösungsmittels zu; die Affinitätskonstante kann dagegen sowohl ab- wie zunehmen, jedoch ist das erstere das bei weitem häufigere. Theoretisch kann die Gesamtkonzentration der Spaltungsprodukte mit der Temperatur daher sowohl zu- wie abnehmen. Da die Leitfähigkeit nun nicht von der absoluten Konzentration der Spaltungsprodukte überhaupt, sondern von der absoluten Konzentration der Ionen abhängt, so müssen wir Rücksicht darauf nehmen, wie sich die binär-äquivalent koppelnden Molekularkräfte des Lösungsmittels mit der Temperatur ändern. Diese nehmen aber ausnahmslos mit steigender Temperatur ab. Je nachdem nun die Gesamtdissoziation mit der Temperatur schneller zunimmt, als die Wirkung der Molekularkräfte abnimmt, oder diese schneller zurückgeht, als die erstere anwächst, kann die Ionendissoziation mit der Temperatur sowohl zu- wie abnehmen. Für die Leitfähigkeit des Lösungsmittels kommt dann als weiterer Faktor noch die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen hinzu, die mit steigender Temperatur zunimmt. Ob nun die resultierende Leitfähigkeit, die somit von drei Faktoren, von der Gesamtdissoziation, von den Molekularkräften und von den Wanderungsgeschwindigkeiten abhängt, mit der Temperatur zu- oder abnimmt, hängt von den Temperaturfunktionen der einzelnen Faktoren ab. Da diese Funktionen nun keineswegs geradlinig zu sein brauchen, so läßt sich über die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit eines Lösungsmittels mit der Temperatur überhaupt keine Voraussage machen, sondern es ist a priori jeder Verlauf möglich. Auch dies entspricht den Tatsachen, denn während z. B. die Leitfähigkeit des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur mit der Temperatur zunimmt, können wir ziemlich sicher annehmen, daß sie noch unterhalb der kritischen Temperatur einen Umkehrpunkt zeigt, und wieder geringer wird.

Bei Lösungen liegen die Verhältnisse noch komplizierter,

hier noch die Ionendissoziation der gelösten Verbindungen berücksichtigen ist. Die Affinitätskonstante einer gelösten rbindung ist nun in doppelter Weise von der Temperatur ängig, wie man mit Berücksichtigung der vorhergehenden handlung leicht übersieht. Sie hängt erstens davon ab, sich die Affinitätskonstante der betreffenden Verbindung der Gasphase mit der Temperatur ändert, und ist zweitens der vorhin dargelegten Weise eine Funktion der binär- ivalent koppelnden Kraft des Lösungsmittels. Für Säuren l Basen wirkt dieser letztere Einfluß stets in der Weise, die Affinitätskonstante mit steigender Temperatur zunimmt, l die Dissoziation somit zurückgedrängt wird. Von der aus den Einflüssen resultierenden Gesamtdissoziation ist nur ein isser Bruchteil binär-äquivalent gekoppelt, d. h. als Ionen- soziation anzusehen. Der Wert dieses Bruchteiles hängt verdünnte Lösungen ausschließlich von der binär-äquivalent pelnden Kraft des Lösungsmittels ab, und muß daher mit ehmender Temperatur geringer werden. Die Wanderungs- chwindigkeiten wachsen auch hier mit der Temperatur stark aber der Einfluß des Lösungsmittels wird in der Regel h der überwiegende sein. Die Leitfähigkeit verdünnter sungen wird daher in der Regel mit steigender Temperatur ch ein Maximum gehen, dessen Lage in erster Linie von Natur des Lösungsmittels abhängt, und das bei um so erer Temperatur liegen wird, je höhere Werte die kritischen ten des betreffenden Lösungsmittels besitzen. Die bisher r diese Frage vorliegenden Untersuchungen haben in Über- stimmung hiermit ergeben, daß das Maximum der Leitfähig- it für verschiedene Lösungsmittel mit allerdings ziemlichen hwankungen, die von der Natur der gelösten Verbindungen hängen, um die folgenden Temperaturen herum liegen: ser höher als 300°[1]), flüssiges Ammoniak +12°[2]), flüssiges hwefeldioxyd −25°[3]), Methylalkohol +150°[4]), Äthylalkohol 100°.[4])

1) A. Hagenbach, Ann. d. Phys. 5. p. 276. 1901.
2) E. C. Franklin u. C. A. Kraus, Amer. Chem. Journ. 24. p. 83.
3) P. Walden u. M. Centnerszwer, Zeitschr. f. phys. Chem. 39. 513. 1902.
4) Ch. A. Kraus, Phys. Rev. 18. p. 40 u. 89. 1904.

Hagenbach[1]) und Eversheim[2]) haben die Leitfähigk von Lösungen in Schwefeldioxyd bis über den kritischen Pu hinaus verfolgt und gefunden, daß sich die Leitfähigkeit in d Nähe der kritischen Temperatur schnell aber stetig änd und daß auch jenseits derselben in der reinen Gasphase n eine meßbare Leitfähigkeit vorhanden ist. Daß sich a dieses Resultat in Übereinstimmung mit den hier dargeleg Anschauungen befindet, braucht wohl kaum näher ausgefü zu werden.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß sich diese Auffass auch auf die metallischen Leiter ausdehnen läßt, wenn m nämlich annimmt, daß alle elementaren Stoffe in jedem Z stand ein Gleichgewicht verschiedener Wertigkeitsstufen d stellen, die sich voneinander nur durch einen verschiede Energieinhalt unterscheiden und daher durch Aufnahme o Abgabe von Energie ineinander übergehen können, und d sich eine geeignete Störung dieses Gleichgewichtszustandes galvanischer Strom zu äußern vermag. Hieraus würde un anderem folgen, daß ebenso wie alle Verbindungen eine gewi elektrolytische, so alle elementaren Stoffe eine gewisse metallis Leitfähigkeit besitzen müssen.

Der Verfasser hat sich im vorstehenden zu zeigen müht, daß die hier gegebene Auffassung allen bekann experimentellen Tatsachen in ungezwungener Weise gere wird, was bei der bisherigen Auffassung schon aus dem Gru nicht der Fall sein konnte, weil diese auf die Frage nach Ursache der elektrolytischen Dissoziation überhaupt keine A wort gibt. Ein weiterer Vorteil unserer Auffassung liegt da daß sie den Zusammenhang zwischen dem elektrischen u dielektrischen Verhalten der Leiter zweiter Klasse in üb sichtlicher Weise darlegt, und endlich dürfte auch das als Vorteil aufzufassen sein, daß sie zu einer Reihe neuer Fra stellungen sowohl über die Wirkung der sogenannten Molekul kräfte, wie über das Wesen der galvanischen Elektrizität laß gibt. Der Verfasser hat daher geglaubt, die vorstehen Darlegungen publizieren zu sollen, obwohl ihrer exakten qua

1) A. Hagenbach, l. c.
2) P. Eversheim, l. c.

tativen Formulierung vorderhand noch ziemliche Schwierigkeiten entgegenstehen.

Bezüglich der Leiter zweiter Klasse können wir zusammenfassend sagen: Chemische Vorgänge, die binär-äquivalent gekoppelt verlaufen, vermögen sich unter den geeigneten Bedingungen als galvanischer Strom zu äußern. Zunehmende Molekularkräfte begünstigen einen derartigen Verlauf chemischer Vorgänge. Es besteht somit eine Parallelität zwischen dem elektrischen Verhalten der Leiter zweiter Klasse und den in ihnen wirksamen Molekularkräften. Das dielektrische Verhalten der Leiter zweiter Klasse hängt von der Vollkommenheit der binär-äquivalenten Koppelung, ihre elektrolytische Leitfähigkeit von dem absoluten Betrage der gekoppelten Spaltungsprodukte und außerdem von ihren Wanderungsgeschwindigkeiten ab.

Leipzig, Theoret.-physik. Inst., April 1905.

(Eingegangen 24. April 1905.)

5. *Über die dielektrische Festigkeit leitender Flüssigkeiten*

(nach Versuchen von P. Leppelmann mitgeteilt);

von A. Heydweiller.

Auch durch leitende Flüssigkeiten, wie Salzlösungen in Wasser und Alkohol, kann man bekanntlich eine Funkenentladung erzwingen durch hinreichend große und schnell gesteigerte Spannungsunterschiede zwischen zwei Metallelektroden. Die erforderlichen Spannungsunterschiede oder besser Spannungsgefälle bestimmen die *dielektrische Festigkeit*, die eine ebenso charakteristische elektrische Konstante für die betreffende Substanz darstellt, wie etwa Leitvermögen und Dielektrizitätskonstante.

Es schien von Interesse, zu untersuchen, ob und in welcher Weise sie durch das Leitvermögen beeinflußt wird, nachdem für Gase nachgewiesen ist, daß ihre dielektrische Festigkeit, wenigstens gegen plötzliche Spannungsänderungen, stark herabgesetzt wird bei Erhöhung des Leitvermögens durch Kathoden-, Röntgen- oder Radiumstrahlung u. dergl.

Zu Versuchen hierüber wurden wässerige Salz- und Säurelösungen benutzt und zwar in geringen Konzentrationen bis höchstens $^1/_{20}$ normal, wobei das Leitvermögen, wenn man vom destillierten Wasser ausgeht, im Verhältnis von 1 : 100 und mehr sich ändert. — Eine oder mehrere parallel geschaltete Leidener Flaschen wurden mit einer Holtzschen Influenzmaschine geladen, die Spannung mit einem Heydweillerschen Hochspannungselektrometer[1]) bestimmt, und die Entladung durch eine 2 mm dicke Kupferleitung geschickt, die an zwei Stellen durch Funkenstrecken unterbrochen war. Die erste, von der Leidener Flasche aus gerechnet, war eine Luftfunkenstrecke zwischen Messingkugeln von 2 cm Durchmesser in veränderlichem Abstand, die zweite befand sich zwischen Messingkugeln von 1,4 cm oder 1 cm Durchmesser im Abstand

1) A. Heydweiller, Zeitschr. f. Instrumentenk. 12. p. 377. 1892 Wied. Ann. 48. p. 110. 1893.

von 0,4 bis 0,5 mm im Wasser, dem durch allmählich gesteigerte Zusätze von Salzen oder Säuren ein zunehmendes Leitvermögen erteilt wurde; zum Schluß jeder Beobachtungsreihe wurde der Versuch mit dem Ausgangswasser wiederholt. Für das Wasser und jede der benutzten Lösungen wurde das Leitvermögen nach Kohlrauschs Methode bestimmt.

Bei kleineren Luftfunkenstrecken findet eine Funkenentladung durch die Flüssigkeit nicht statt; läßt man jene aber allmählich wachsen und steigert damit den Spannungsunterschied der Kondensatorbelegungen, so tritt schließlich der Funkenübergang ein, und man kann nach dem ersten Durchbrechen der Flüssigkeit weitere Funken bei wesentlich geringeren Spannungen erhalten. Unterbricht man aber die Beobachtungen eine Zeitlang, so ist von neuem der höhere Wert für den folgenden ersten Funkenübergang durch die Flüssigkeit erforderlich. Es tritt hier — in verstärktem Maße — dieselbe Erscheinung auf, wie sie auch bei Gasen beobachtet wurde.[1]) Die Unterschiede zwischen den höheren Anfangswerten und den späteren sind bei kleinem Leitvermögen beträchtlich, nehmen aber mit wachsendem Leitvermögen ab. Naturgemäß sind die einzelnen Beobachtungswerte sowohl für die Anfangsfunken, wie für die späteren, starken Schwankungen unterworfen, die Mittelwerte aber zeigen einen regelmäßigen Gang, und zwar wächst im allgemeinen mit wachsendem Leitvermögen die Luftfunkenstrecke und damit der beobachtete Spannungsunterschied zwischen den Kondensatorbelegungen. Es wäre aber unrichtig, daraus auf eine mit dem Leitvermögen zunehmende dielektrische Festigkeit der Lösungen zu schließen. Vielmehr ist das Gegenteil richtig.

Bei jedem Funken in der Luftstrecke ladet sich das zwischen den beiden Funkenstrecken gelegene Leiterstück auf eine Spannung, dessen Maximalwert abhängig ist: erstens von der Spannung der Leidener Flasche, zweitens von der Ladungszeit, bez. der Oszillationsdauer der auftretenden elektrischen Schwingungen, und drittens von der Geschwindigkeit des Ladungsverlustes durch die zweite Flüssigkeitsfunkenstrecke, durch welche jenes Leiterstück in leitender Verbindung

1) F. Paschen, Wied. Ann. 37. p. 69. 1889.

ist mit der zweiten Kondensatorbelegung bez. der Erde. Die Versuchsbedingungen sind derart, daß der Spannungsausgleich zwischen der Leidener Flasche und dem mittleren Leiterstück oszillierend erfolgt, und das letztere würde, von Ladungsverlust und Dämpfung abgesehen, das Maximum der Spannung in einer Viertelperiode erreichen. Die Dauer der letzteren ist aber nach bekannter Theorie, wenn, wie hier, der Ladungsausgleich zwischen zwei Leitern sehr verschiedener Kapazität erfolgt, wesentlich bestimmt durch die Größe der *kleineren* der beiden Kapazitäten, hier die des mittleren Leiterstückes. Bezeichnet man diese in elektrostatischem Maße mit c, die Selbstinduktion der Verbindungsleitung in elektromagnetischem Maße mit p, so ist in erster Annäherung die Dauer der vollständigen elektrischen Schwingung

$$T_1 = \frac{2\pi}{3 \cdot 10^{10}} \sqrt{c \cdot p}.$$

Die Kapazität c des Zwischenstückes liegt wegen der hohen Dielektrizitätskonstanten des Wassers zum größten Teile in der Flüssigkeitsfunkenstrecke, deren eine Elektrode zur Erde abgeleitet ist, und läßt sich daher nach Formeln berechnen, die W. Thomson, Lord Kelvin[1]), angegeben hat. Sie ergibt sich danach für die vorliegenden Verhältnisse von der Größenordnung $c = 100$ cm. Es ist dies indessen nur ein unterer Grenzwert, da noch die Kapazität der übrigen Teile hinzukommt, die sich nur in roher Annäherung berechnen läßt.

Zur Berechnung des Selbstinduktionskoeffizienten p für die in Betracht kommenden sehr schnellen Stromänderungen stehen die Formeln von Stefan[2]) zur Verfügung und ergeben hierfür die Größenordnung $p = 1000$ cm, was ebenfalls wieder als ein unterer Grenzwert aufzufassen ist.

Es ergibt sich hiernach

$$\frac{T_1}{2\pi} > 10^{-8} \text{ sec},$$

womit die untere Grenze festgelegt ist. Bezüglich der oberen Grenze läßt mit ziemlicher Sicherheit sich behaupten, daß

1) W. Thomson, Repr. of papers on El. and Magn. p. 86. 1872; vgl. auch A. Heydweiller, Wied. Ann. 40. p. 464. 1890.

2) J. Stefan, Wied. Ann. 41. p. 411. 1898.

wohl wie p nicht größer als das Doppelte der obigen Werte in können und somit

$$\frac{T_1}{2\pi} < 2 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$$

in muß.

Das Maximalpotential des Zwischenstückes, das bei einchen Sinusschwingungen dem Doppelten der gemessenen annung der Leidener Flasche gleich wäre, wird durch ämpfung in die Zuleitung und durch Ladungsverlust in der üssigkeitsfunkenstrecke vermindert.

Zwar ist die Dämpfung im leitenden Teile der Verbindung vernachlässigen, da die Zeitkonstante des Leiters $2p/w$, für w der Widerstand gegen die schnellen Stromschwangen nach Lord Rayleigh einzusetzen ist, größer als $)^{-5}$ sec, also groß gegen $T_1/4$ ist.

Nicht zu vernachlässigen ist vielleicht die Dämpfung durch e eingeschaltete Luftfunkenstrecke; eine sichere Berechnung rselben ist aber nicht möglich, und es läßt sich nur so viel gen, daß sie mit zunehmender Funkenstrecke größer wird, d daß daher die ohne Berücksichtigung dieser Dämpfung rechneten Maximalspannungen des Zwischenleiters zu hoch d, und zwar um so mehr, je größer die Luftfunkenstrecke, er je höher das Leitvermögen der Flüssigkeit in der zweiten nkenstrecke ist.

Der Ladungsverlust in der letzteren hängt ab von der elaxationszeit der Flüssigkeit:

$$T_2 = \frac{1}{4\pi \cdot 9 \cdot 10^{11}} \cdot \frac{\delta}{K},$$

o δ ihre Dielektrizitätskonstante und K ihr Leitvermögen in $\text{hm}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$ ist.

Infolge dieses Ladungsverlustes wird das Maximalpotential früher als ohne diesen und nicht in dem gleichen Betrage, r nahezu das Doppelte des Potentials V der Leidener Flasche erreicht, und ist um so niedriger, je kleiner T_2, je größer o das Leitvermögen K der Flüssigkeit ist.

Die Anwendung der bekannten Theorie ergibt

$$V_m = V e^{-\frac{T_1}{\pi T_2} \operatorname{arctg} \frac{2\pi T_2}{T_1}} \left\{ 1 - \cos 2 \operatorname{arctg} \frac{2\pi T_2}{T_1} \right\},$$

der Wert von V_m hängt also von dem Verhältnisse T_1/T_2 ab. Dieses Verhältnis ist abhängig von der Dielektrizitätskonstanten, da T_1 der Wurzel aus dieser, T_2 ihr selbst proportional ist.

Nun ist es aber nach unserer Kenntnis der Dielektrizitätskonstanten von Lösungen und Mischungen unwahrscheinlich, daß die Dielektrizitätskonstante so verdünnter Lösungen, wie die hier benutzten, sich erheblich von der des reinen Lösungsmittels unterscheidet, und so dürfen wir wohl ohne merklichen Fehler die Dielektrizitätskonstante für die Lösungen gleich der des Wassers setzen, zumal T_2/T_1 sich nur proportional mit $\sqrt{\delta}$ ändert, und unter dieser Voraussetzung sind die nach folgenden Werte der Maximalspannungen V_m in der Flüssigkeitsfunkenstrecke berechnet.

Es seien hier zwei Versuchsreihen mitgeteilt, die mit Lösungen von HCl und NaCl angestellt wurden. Die Tabellen enthalten die Leitfähigkeit in $\text{Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}$, die entsprechenden Werte von T_2, der Relaxationszeit, und von $2\pi T_2/T_1$ für die beiden obigen Grenzwerte von T_1 die beobachteten Spannungen für die *Anfangsfunken* in Quadratwurzeln aus den Elektrometerausschlägen — die Einheit beträgt etwa 2600 Volt — und die mit den beiden Grenzwerten von $2\pi T_2/T_1$ berechneten Maximalspannungswerte V_m in der Flüssigkeitsfunkenstrecke.

In der ersten Versuchsreihe mit HCl war die Funkenstrecke (0,5 mm) etwas größer als in der zweiten, woher der Unterschied in den Spannungswerten für destilliertes Wasser, abgesehen von dem etwas verschiedenen Leitvermögen, rührt. Im Verlauf der zweiten Versuchsreihe vergrößerte sich die Funkenstrecke infolge von Korrosion der Elektroden, die bei den Flüssigkeitsentladungen viel beträchtlicher als in Luft ist, so daß der Schlußwert der Entladungsspannung im Wasser nicht unerheblich größer war, als der Anfangswert; die Potentiale für die höheren Leitvermögen sind daher etwas größer, als sie ohne dies gewesen wären.

Die mit dem größeren Werte von T_1 berechneten Werte (δ von V_m zeigen eine regelmäßige und zwar verzögerte Abnahme mit wachsendem Leitvermögen; bei den anderen a-Werten von V_m tritt diese Abnahme erst von etwas höheren Werten des Leitvermögens auf nach einer anfänglichen Zunahme. Berücksichtigt man aber, daß die entsprechenden Werte von T

Tabelle 1.

$10^6 K$	$10^{10} T_2$	$\frac{2\pi T_2}{T_1}$		$\frac{V_m}{V}$		V	V_m	
		a	*b*	*a*	*b*		*a*	*b*
5	12000	120	60	1,94	1,90	5,2	10,1	9,9
21	2600	26	13	1,78	1,57	6,1	10,9	9,6
81	900	9	4,5	1,42	1,04	7,2	10,2	7,5
130	500	5	2,5	1,11	0,65	8,1	9,0	5,3
180	400	4	2	0,97	0,53	8,4	8,1	4,4
228	300	3	1,5	0,78	0,38	9,6	7,5	3,6
319	220	2,2	1,1	0,59	0,24	9,3	5,5	2,2
480	150	1,5	0,75	0,38	0,11	8,0	3,0	1,0
870	80	0,8	0,4	0,144	0,06	8,4	1,2	0,35
1570	44	0,44	0,22	0,050	0,018	9,1	0,46	0,12
3170	22	0,22	0,11	0,013	0,0026	10,6	0,13	0,028
7240	9,7	0,10	0,05	0,0026	0,0007	>11	>0,03	>0,007

Tabelle 2.

$10^6 K$	$10^{10} T_2$	$\frac{2\pi T_2}{T_1}$		$\frac{V_m}{V}$		V	V_m	
		a	*b*	*a*	*b*		*a*	*b*
11	6000	60	30	1,90	1,80	4,4	8,4	7,9
54	1300	13	6,5	1,57	1,26	4,9	7,7	6,2
112	600	6	3	1,21	0,78	6,5	7,9	5,1
810	90	0,9	0,45	0,175	0,052	6,5	1,1	0,33
2220	30	0,3	0,15	0,024	0,006	9,2	0,22	0,054

zweifellos zu klein sind, daß ferner, wie bemerkt, infolge der Dämpfung in der Luftfunkenstrecke die Abnahme der V_m-Werte schneller erfolgt, als in den obigen Tabellen, so wird man, trotzdem die vorstehenden Auseinandersetzungen manches Hypothetische enthalten, behaupten dürfen, *daß eine Zunahme des Leitvermögens mit einer Abnahme der dielektrischen Festigkeit des Wassers gegen schnelle Spannungsänderungen verbunden ist, daß diese Abnahme aber bei geringerem Leitvermögen schnell, bei höherem stark verzögert erfolgt*, und zwar etwa einer Exponentialkurve entsprechend.

Die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse in Tabelle 1 und 2 und ihre Vergleichung läßt nun weiter er-

kennen, daß *diese Abnahme lediglich durch die Erhöhung des Leitvermögens bedingt ist, dagegen ein spezifischer Einfluß des gelösten Körpers nicht nachweisbar ist.* Die gleichen T_1-Werten entsprechenden Kurven verlaufen nahezu parallel, für die Versuche der Tabelle 2 etwas tiefer, wegen der kleineren Funkenstrecke, und dieses Ergebnis wird durch weitere Versuche mit Lösungen von KCl, CaCl und HNO_3 bestätigt.

Es ist damit für die dielektrische Festigkeit des Wassers schnellen Spannungsänderungen gegenüber ein ähnliches Verhalten bei zunehmender Leitfähigkeit nachgewiesen, wie es die Luft besitzt.

Vergleicht man die dielektrische Festigkeit des reinen, schlechtleitenden Wassers mit der der normalen Luft, so ergibt sich, da nach Paschen das Funkenpotential in normaler Luft bei 0,4 mm Funkenstrecke 2500 Volt, bei 0,5 mm 2900 Volt beträgt, *daß die dielektrische Festigkeit des reinen Wassers etwa 9 mal so groß als die der normalen Luft ist.*

Münster i. W., Physik. Inst. d. Univ., April 1905.

(Eingegangen 4. Mai 1905.)

6. *Der negative Büschel mit Stiel und Zweigen in freier Luft; von W. Holtz.*

Nennt man eine kleine lautlose elektrische Lichterscheinung
i Spitzen Glimmlicht, so tritt das negative Glimmlicht viel
ltener als das positive und immer nur bei geringer Spannung
f. Meistens erscheint statt seiner eine kleine kegelförmige
scheinung von rötlicher Farbe mit zirpendem Geräusch, aus
zähligen feinen, dicht aneinander gedrängten Linien gebildet,
e bei Kugeln unruhig von einer Stelle zur anderen hüpft.
er negative Büschel ist also für gewöhnlich stiel- und zweig-
s, da man die kleinen geraden, divergierenden Fäden keine
weige zu nennen pflegt.

Daß ein negativer Büschel auch Stiel und Zweige haben
nne, sah ich erst 1875, als ich ihn bei hoher Spannung aus
ner größeren Kugel treten ließ.[1]) Dann fand ich, daß man
n auch durch seidene Umhüllungen, durch dicke Belege von
idenpapier und durch Ausfluß von Leuchtgas erzeugen könne.[2])

Später wurden bei der Entladung von Induktorien und
ydener Flaschen an unterseitig belegten Glasplatten ähnliche
gative Büschelformen entdeckt, von Antolik[3]) und Villari[4])
i Lichtenbergschen Figuren, von Brown[5]), Trouvelot[6])
id Blümel[7]) an Photographien. Dies gehört eigentlich nicht

1) W. Holtz, Pogg. Ann. 156. p. 493. 1875.

2) W. Holtz, Wied. Ann. 11. p. 513. 1880; Carls Rep. 1881. p. 487; enda p. 348; Mitt. d. naturw. Ver. f. Neuvorp. u. Rügen 1881. p. 83.

3) K. Antolik, Wied. Ann. 15. p. 475. 1882.

4) E. Villari, Mem. di Bologna (4) 3. Mai u. Nov. 1882.

5) J. Brown, Phil. Mag. (5) 26. p. 502. 1888.

6) E. Trouvelot, Lum. électr. 30. p. 269. 1888.

7) A. Blümel, Programmarb. der 7. städt. Realschule zu Berlin. stern 1898.

hierher, da ich hier nur die konstante Büschelerscheinung in freier Luft behandeln will. Aber es waren doch die genannten Arbeiten, welche mein Interesse an ihr wieder wach riefen und mich veranlaßten, darüber weitere Versuche anzustellen.

Bei diesen Versuchen fand ich, daß es noch andere als die früher von mir benutzten Darstellungsmethoden gäbe und fand auch in den Erscheinungen bisher noch unbeachtete Einzelheiten heraus, und dies bewog mich, gedachtem Büschel, den ich bisher immer nur gelegentlich beschrieben, eine besondere und umfassendere Mitteilung zu widmen. Ich schicke

voraus, daß ich eine Influenzmaschine mittlerer Größe benutzte, welche im Maximum Funken von 20 cm gab, und daß ich zur positiven Elektrode immer eine größere Hohlscheibe hatte, wobei es wenig Unterschied machte, ob sie isoliert oder abgeleitet war. Auch bemerke ich noch, daß ich zwar drei Grundtypen unterscheide, wie sie in vorstehender Figur in natürlicher Größe gezeichnet sind, daß diese jedoch selbst bei derselben Darstellungsmethode mit Änderung der Spannung teilweise ineinander übergehen.

1. *Der schlanke, langgestielte Büschel.* Nimmt man nach und nach größere Kugeln, so wächst der kleine negative Büschel

mit abnehmender Tonhöhe allmählich zu der in der Figur unten gezeichneten Erscheinung heraus. Das Maximum der Länge erreicht man mit einer Kugel von 7—9 cm Durchmesser, wenn man sie der Hohlscheibe so weit annähert, daß eben noch kein Funke entsteht. Es ist ein nach vorne dicker werdender Stiel mit einer rötlichen Mittellinie, seiner ganzen Länge nach mit feinen leuchtenden Linien besetzt, welche sich dem Stiele anschmiegen und am vordersten Ende ein Bild formieren, das einem Haarpinsel gleicht. Eine ähnliche Erscheinung, aber mit grüner Mittellinie, erhält man, wenn man aus einer kleinen durchbohrten Kugelelektrode Leuchtgas fließen läßt. Das sehr einfache Verfahren hierbei habe ich früher angegeben, muß aber hinzufügen, daß die meisten Kautschukröhren heute leiten, so daß noch eine Ebonitröhre einzuschalten ist.

2. *Der kurzgestielte Büschel mit Seitenzweigen.* Dieser Büschel (siehe die Mitte der Figur) entsteht, wenn man größere Kugeln mit 6—10facher Seide oder mehrfacher Watte umwickelt, am schönsten aber durch einen Haufen Seidenpapier, den man vor die Spitze oder besser noch vor die kleinste Kugelelektrode bringt. Schon ein einziges Blättchen an die Spitze gelegt, an der vorher Glimmlicht war, ändert dieses in einen kleinen Büschel um, da man sofort ein leises Zirpen hört. Weitere hinzugefügte Blätter vergrößern ihn, den Ton vertiefend, und bei 100—150 Blatt tritt mit fast brummendem Geräusche die in der Figur dargestellte Erscheinung auf. Am einfachsten ist es, wenn man 1—2 Buch Seidenpapier einmal zusammenlegt und, es in der Hand haltend, vor der Spitze herabhängen läßt, aber es ist unbequem, insofern man für die Annäherung der Elektroden diese Hand dann nicht zur Verfügung hat. Ich benutzte deshalb einen 17 cm großen Ebonitring mit Stiel und Fuß und brachte an diesem mittels kleiner Schräubchen oder zu Klammern gebogener Ebonitstreifen die vorher rund geschnittene Papiermasse an. Ich glaube aber, daß ein Holz- oder Pappring, isoliert unterstützt, sich ebensogut gebrauchen läßt. An der Erscheinung ist charakteristisch, daß die Zweige, welche übrigens dem Hauptstamm und mit diesem dem erstgenannten Büschel gleichen und ihrerseits nur wenig wieder verzweigt sind, in auffallend gerader Richtung

gehen. Ich bemerke dies, weil die negativen Büschel der anfangs gedachten Entladungsfiguren gewöhnlich sehr krumme Zweige haben. Übrigens sieht der wirkliche Büschel wegen der beständigen Änderung seiner Teile nicht so steif aus, als das ihn darstellende Bild. Betrachtet man ihn genauer, so sieht man kleinere oder größere dunkle Stellen in den Zweigen, namentlich in denen, welche bis an die Hohlscheibe gehen. Zuweilen schlägt aus dieser eine merkwürdig gekrümmte Lichterscheinung, halb Funke, halb Büschel, nach den Zweigen des negativen hin, ohne in letztere überzugehen. Es gibt noch ein anderes Mittel zur Gewinnung gedachten Büschels, wozu es einer über die Entladungsstange gesteckten Ebonitröhre bedarf, welche vor der Spitze eine 0,7 mm weite und 2—3 cm lange Öffnung hat. Ein solches Loch läßt sich mit einem Bohrer nicht gut bohren, aber man kann dickwandige Röhren mit so engen Löchern aus der Fabrik beziehen und dann mit einem größeren Bohrer soweit aufbohren, als sie die Stange umfassen sollen. Leider läßt der Effekt solcher Röhren nach, wahrscheinlich, weil sich durch Zersetzung des Kautschuks in ihnen Kohlenstoff ablagert und sie so leitend macht. Ich versuchte sie durch entsprechend weite in feine Spitzen ausgezogene Glasröhren zu ersetzen, aber stets mit negativem Erfolg.

3. *Der stiellose Büschel mit reicher Verzweigung.* Man erhält ihn am schönsten mit einem elektrisch durchbohrten Glasstück von 1 cm Dicke, aus dem man den Büschel treten läßt. Für die Durchbohrung nimmt man eine 12 cm lange Ebonitröhre mit feiner Öffnung, die man 10 cm lang erweitert, so daß sie über die Entladungsstange paßt und schiebt in den engen 2 cm langen Teil eine Nadel. Die Röhre mag im Durchmesser 3 cm dick sein. Die senkrecht gedrehte Endfläche und die eine Seite des etwas größeren Glasstückes werden dann abwechselnd über einer kleinen Spiritusflamme vorsichtig so lange erwärmt, bis leichtflüssiger Wachskitt auf ihnen schmilzt, worauf man sie fest zusammenpreßt. Für die Durchbohrung wendet man zunächst eine größere das Glas berührende Kugelelektrode an, die man für die Darstellung des Büschels wieder mit der Hohlscheibe vertauscht. Der so erzeugte Büschel (vgl. die Figur oben) hat mehr Zweige als

der letztgenannte, die aber dünner sind und fast alle an der Glasfläche beginnen. Man könnte sagen, daß der Stiel in diesem Falle im Glase stecke, aber dies ändert nichts an der Sache, daß die meisten Zweige denselben Fußpunkt haben. Der Effekt bleibt hier konstant, so daß man dasselbe Stück wiederholt benutzen, auch von der Ebonitröhre abschlagen und für den Gebrauch wieder ankitten kann. Eine ähnliche Erscheinung, die aber nicht so schön ist, erhält man, wenn man eine weite Ebonitröhre über die Stange bringt und rings um letztere und vor die Spitze Watte preßt.

Nach Nahrwoldts[1]) Versuchen ließ sich erwarten, daß Staub ein wichtiger Faktor bei der Erzeugung und Gestaltung elektrischer Lichterscheinungen sei. Mehr Staub in der Luft mußte sie begünstigen und also auch den negativen Büschel länger und umfangreicher machen. Ich ließ deshalb, während die Maschine tätig war, Lykopodium und anderen Staub zwischen die Elektroden fallen. Aber ich sah nicht die mindeste Veränderung und lege seitdem der Mitwirkung des Staubes überhaupt keine Bedeutung mehr bei. Gegen die Staubtheorie spricht auch die Ozonisierung der Luft, weil sie zeigt, daß die Luftmoleküle selbst von der Elektrizität ergriffen werden. Übrigens fand ich selbige besonders stark bei den großen negativen Büscheln, was wohl damit zusammenhängt, daß diese nur bei hoher Spannung entstehen.

Aber was mag der Grund sein, daß diese Büschel so schwer erzeugt werden, während die positiven von gleicher Größe viel leichter entstehen, und daß bei beiden Sorten auch die Struktur eine so ganz andere ist? Es wäre möglich, daß der Sauerstoff der Luft von der positiven Elektrode angezogen und an ihr verdichtet hier eine Art isolierender Hülle schafft, welche das Glimmlicht hemmt und so hier eher eine höhere Spannung erzeugt, während man an der negativen eine solche Hülle erst künstlich anbringen muß, um ein Gleiches zu bewirken. Hierfür spricht, daß auch an dieser ohne künstliche Hülle ein großer Büschel kommt, wenn man Leuchtgas ausfließen läßt. Aber vielleicht ist es richtiger, alle Unterschiede der heterogenen Lichterscheinungen als Bewegungsunterschiede

1) R. Nahrwoldt, Wied. Ann. 5. p. 460. 1878 u. 31. p. 448. 1887.

aufzufassen, sei es der kleinsten Elektrizitätsteilchen selbst, sei es der mit ihnen behafteten Massenteilchen. Hierfür spricht, daß die fraglichen Unterschiede um so auffälliger sind, je beweglicher das betreffende Medium ist, da sie in der Luft größer als in isolierenden Flüssigkeiten und in diesen wieder größer als in festen Isolatoren sind. Gewiß ist, daß wir die Unterschiede der beiden Elektrizitäten dort am ehesten erkennen werden, wo sie sich am deutlichsten zeigen; und das sind die Lichterscheinungen und namentlich die Büschel. Ein weiteres Studium dieser kann der Aufgabe, deren Lösung wir erstreben, also nur förderlich sein.

(Eingegangen 3. Mai 1905.)

7. *Der Mechanismus der elektrischen Zerstäubung; Schmelzen von Kohlenstoff; Zerlegung von Metallegierungen;* *von Ferdinand Braun.*

(Hierzu Taf. II, Figg. 1—2.)

1. Unter elektrischer Zerstäubung verstehe ich hier nur diejenige, welche eintritt, wenn durch einen dünnen auf oder zwischen zwei Glasplatten gelegten Draht die Entladung einer Leidener Flaschenbatterie geleitet wird. Es bilden sich dann unter Umständen die lange bekannten Zerstäubungen, welche bei passenden Bedingungen in gewissen Partien eine submikroskopische Gitterstruktur aufweisen.[1])

Der Vorgang dabei ist wesentlich der folgende: Dem Metall wird in einer sehr kurzen Zeit (die sich ja etwa nach Hunderttausendteln einer Sekunde bemißt) eine so große Wärmemenge zugeführt, daß es in Gaszustand übergeht. Der dabei entstehende hohe Dampfdruck bläst das Metallgas nach allen Seiten fort; unterwegs kühlt es sich ab und kondensiert sich zu kleinen Partikelchen, wobei natürlich metallfreie Zwischenräume entstehen; in der Nähe des Metalldrahtes schlagen sich die Teilchen so dicht neben- und übereinander nieder, daß dort eine Schicht entsteht, welche sich (abgesehen von gröberen Rissen) für auffallendes Licht wie kohärent verhält. In etwas größerer Entfernung bilden sich zwischen den Partikelchen, welche in Linien angeordnet werden, die nahezu senkrecht zum Drahte liegen, metallfreie Spalten.

Die Entstehung der letzteren ist nicht vollkommen aufgeklärt. Es wäre denkbar, daß hier hydrodynamische Kräfte im Spiele sind. Mir scheint es jedoch eher, daß kleine Partikelchen, die sich am Rande der kohärenten Schicht abgesetzt haben, entweder die hinter ihnen gelegenen Stellen vor dem sich aus-

1) F. Braun, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin, Januar 1904; Ann. d. Phys. 16. p. 1. 1905.

breitenden Metalldampf schützen, oder daß die Partikelchen den Weg der zweiten Halbschwingung bestimmen und so zur Quelle einer zweiten Verdampfung werden. Ich vermute, daß die entstandenen Gitter aus relativ breiten Metallbanden mit schmalen Luftschlitzen bestehen, sich also verhalten wie ein aus Blechstreifen hergestelltes Hertzsches Gitter.

2. Ich will das Hypothetische trennen von den Tatsachen. Bewiesen ist, daß das Metall gasförmig wird. Wahrscheinlich wird dies schon durch folgende Umstände: 1. Wählt man die Entladungsstärke passend, so kann man das Metall eben zum Sintern bringen — nur in nächster Nähe der Metallkügelchen finden sich dann dünne Metallbeschläge; die Glasplatten, selbst wenn sie dünn sind, bleiben intakt. Bringt man einen etwas stärker elektrisch erhitzten Metalldraht in das Magnetfeld, so fahren nach der einen Seite aus den Glasplatten glühende Metallteile heraus. 2. Geht man mit der Entladungsstärke höher hinauf, so treten die Zerstäubungen ein, man kommt aber nun auch bald an die Grenze, wo die Glasplatten, selbst wenn sie mehrere Millimeter dick sind, zerschlagen, oft fast in Pulver zertrümmert werden. 3. Bettet man, bei Bedingungen wie sub 1 den Draht zwischen den Glasplatten gleichzeitig in Canadabalsam, so bleiben die Glasplatten intakt; wählt man die Bedingungen wie sub 2, so halten selbst die dicksten Platten den Gasdruck nicht aus. 4. Je höher die Schmelztemperatur des Metalles ist, desto größer muß die Entladungsintensität gewählt werden, um Zerstäubung zu erhalten.

3. Der direkte Beweis der Vergasung wird durch eine photographische Aufnahme im verdunkelten Zimmer geliefert. Fig. 1, Taf. II gibt das Bild einer solchen, wenn ein Tantaldraht (Schmelzpunkt 2200 °) von 0,05 mm Durchmesser, den ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Feuerlein, i. F. Siemens & Halske, verdanke, zerstäubt wurde.

Die Glasplatten waren oben und unten mit einem übergeklebten gummierten Papierstreifen zusammengehalten. Man erkennt, wie Wolken leuchtenden Dampfes nach allen Seiten herausfahren. Falls die Glasplatten nicht zerschlagen wurden, war die Photographie die überraschend genaue Abbildung der Metallzerstäubung, die sich auf derselben vorfand.

Es könnten hier glühende *feste* oder *geschmolzene* Partikelchen die photographische Wirkung ausgeübt haben. Dieser Einwand fällt weg, wenn man denselben photographischen Versuch mit einem Zinkdraht vornimmt. Die Schmelztemperatur liegt dann so niedrig, daß eine photographische Wirkung des geschmolzenen Metalles ausgeschlossen ist. Das Bild ist aber das gleiche; Fig. 2, Taf. II.

4. Um alle Zweifel zu beseitigen, wurden von Zinkdrähten[1]), welche ich in dieser Weise zerstäubte, mit Quarzprisma und Quarzlinsen ein Spektrum photographiert. Es war ein diskontinuierliches, in dem auch die hauptsächlichsten Linien des Zinkspektrums erkannt werden konnten. Die Dämpfe, die von einem über eine horizontale Glasplatte gespannten, nach oben freien Drahte aufstiegen, beleuchteten den Spalt. Aus der Länge der Linien folgt, daß die weniger brechbaren (blauen) Strahlen längere Zeit emittiert werden, als die stärker brechbaren (violetten und ultravioletten).

5. Dünne Kohlefäden (14 Stück), in derselben Weise zerstäubt, zeigten ein kontinuierliches Spektrum. Da ich überschlug, daß es mir bei Anwendung größerer Batterien, als ich seither verwendet hatte, und möglichst kleiner Selbstinduktion möglich sein sollte, Kohlenfäden auf 20000 bis 30000° C. zu erwärmen, so wäre die Frage, ob man auch Kohlenstoff in Gaszustand überführen könne, durch solche Versuche vielleicht zu beantworten. Doch sind dazu eine solche Menge von Einwänden zu erledigen, daß ich von der Entscheidung der Frage Abstand nahm. Es kommt als Schwierigkeit hinzu, daß bei zu großer Stromintensität die Entladung (auch bei Metalldrähten) den Weg durch die Luft vorzieht.

Es gelang aber leicht, unter dem Mikroskop das Vorhandensein *geschmolzener Kohlenstoffkügelchen* zu erkennen.[2]) Sie sind im Aussehen nicht von geschmolzenen Metallkügelchen zu unterscheiden, wie sie sich unter ähnlichen Bedingungen (nämlich bei entsprechend kleinerer elektrischer Energie, wenn der Schmelzpunkt niedriger liegt) bilden.

1) Es wurden hintereinander 12—15 Drähte von 2,5 cm Länge, 0,06 mm Durchmesser mit 20 Flaschen 10 mm Schlagweite zerstäubt.

2) Glühlampenfäden von 0,052 mm Dicke; 48 Flaschen, 10 mm Schlagweite.

Unentschieden bleibt durch die Versuche, ob es sich um rein thermisches Leuchten handelt oder ob die Lichtemission auch durch elektrische Vorgänge angeregt wurde.

6. Ich will hier noch eine Bemerkung nachtragen über die Frage, ob die *Metallzerstäubungen aus reinem Metall bestehen oder ob auch Oxyde beigemischt sind.* Nach dem mattschwarzen Aussehen, z. B. von Platinzerstäubungen, liegt die Vermutung von Verunreinigungen durch Oxyde vor. Zerstäubungen in Kohlensäure zeigten zwar dasselbe Aussehen; doch könnte ausreichende Verunreinigung mit Sauerstoff angenommen werden. Was gegen das Vorhandensein von Oxyden spricht, ist: 1. Erhitzen einer Platinzerstäubung auf etwa 200° C. änderte nichts Erkennbares an dem Präparat; 2. Metalle wie Tantal, Kupfer zeigen in Luft zerstäubt rein metallisches Aussehen; vor allem 3. Zerstäubungen von Zink, in Luft gemacht, haben auch mattschwarzen Beleg, während das Oxyd bekanntlich weiß ist. — Es wird offenbar bei der plötzlichen Vergasung die Luft so gewaltsam aus dem Raume hinausgestoßen, daß sich das Metall selber einen luftfreien Raum bildet, in dem es sich abscheidet und so schnell abkühlt, daß die wieder eintretende Luft es nicht mehr oxydiert.

7. *Zerlegung von Metallegierungen durch den Entladungsschlag.* Durch gewisse Beobachtungen kam ich auf die Idee, daß eine Trennung der die Legierung zusammensetzenden Metalle möglich sei. Fortgesetzte Versuche gaben anfangs tatsächlich Spuren der gesuchten Erscheinung, später dieselbe in sehr überraschender Weise. Ich will die Maße für *einen* Versuch anführen: Ein Messingdraht, 0,066 mm Durchmesser, etwa 4 cm lang, wird zwischen horizontalen Glasplatten, beide von etwa 4 cm Breite, zerstäubt; Batterie: 20 Flaschen von ca. 40000 cm Kapazität, geladen auf 8 mm; in den Schließungsbogen sind 26 Ohm Kupfervitriollösung eingeschaltet. Rechts und links wird gegen die horizontalen Glasplatten je eine vertikale gestellt. Zwischen den Glasplatten bleibt dann fast ausschließlich Zink, während das Kupfer sich in Form feiner, scharfer Streifen auf den vertikalen Auffangplatten vorfindet.

Wird die Entladung zu stark gewählt, so findet keine Trennung statt; macht man sie schwächer, so schlägt sie auf den horizontalen, zweckmäßig dann breiter gewählten

atten innen das Zink, außen das Kupfer in Form feiner, e mit dem Pinsel hingewischter schön hellroter Streifen der (am besten gegen dunkele Unterlage in etwas schräger ıfsicht zu erkennen).

Auch Platinsilberlegierungen lassen sich so zerlegen.[1])

Meine Erklärung dieser Beobachtungen (die sich auf eine ızahl Versuche, insbesondere das Verhalten von Messingähten, stützt, durch die man den Strom einer Akkumulatorenatterie schließt) ist die folgende: Man muß, um die Trennung erzielen, die Temperatur so wählen, daß das Messing gut schmolzen wird. Dann verdampft das Zink bereits und ıleudert die geschmolzenen Messingpartikelchen nach beiden iten fort. Während ihres Fluges destilliert weiteres Zink raus, so daß die äußersten Partikelchen wesentlich nur noch s Kupfer bestehen.[2])

Diese Deutung ist so nüchtern, daß sie wahrscheinlich, d so uninteressant, daß ihre Verifizierung nicht anziehend ist.

Straßburg i. E., Physik. Institut, 16. April 1905.

1) Zu § 31 meiner Abhandlung in Ann. d. Phys. **16.** p. 238. 1905 merke ich, daß die immer etwas mißliche Behandlung mit Salpetersäure nicht nötig ist, um Gitter zu erhalten, welche den Einfluß der Farbe zeigen.

2) Bequemer nimmt man daher weniger Flaschen und läßt die ohmschen Widerstände weg.

(Eingegangen 18. April 1905.)

8. *Optische Doppelbrechung in isotropen, geschichteten Medien;* *von Ferdinand Braun.*

1. Daß es möglich ist, aus zwei isotropen Medien durch geeignete Verteilung ineinander einen Körper herzustellen, der sich gegen elektrische Wellen wie ein homogener, doppelbrechender Körper verhält, hatte ich früher gezeigt.[1]) Das optische Analogon ist der folgende Versuch.

Unter dem Namen Tabaschir sind kleine knollenförmige Bröckchen bekannt, welche herrühren von Kieselsäure, die sich in gewissen Gramineen (z. B. Bambusa arundinae, Melocaema bambusoides etc.) ausgeschieden haben. Die wie Milchglas aussehende Substanz wird, in Flüssigkeiten z. B. gelegt in Toluol, durchsichtig. Ich vermutete, daß hier eine orientierte, geschichtete, hinreichend feine Struktur vorhanden sei. Einen Stückchen, welche mir mein Freund Schär aus der Drogensammlung des hiesigen pharmazeutischen Institutes zur Verfügung stellte, gelang es mir tatsächlich das Gesuchte zu finden.[2])

Als ich etwas von dem Material in einer Achatschale zu kleine Bröckchen zerrieben hatte, zeigte sich bei mikroskopischer (etwa 80 facher) Vergrößerung folgendes: Der weitaus größte Teil der Stücke ist indifferent; in anderen finden sich kleine Partien, die wir als wirkliche Kristalle ansprechen; endlich finden sich einige der gesuchten Körnchen.

Diese letzteren zeigen zwischen gekreuzten Nicols, mit Gips I. Ordnung geprüft, alle charakteristischen Erscheinungen der Doppelbrechung in sehr schöner Weise (lebhafte, mit Drehen des Präparates wechselnde Farben). Solche Partien finden sich bisweilen auch in größeren Bröckchen eingelagert.

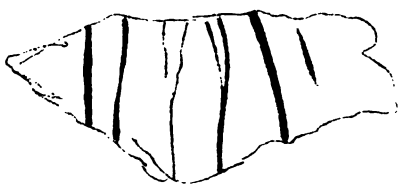
1) F. Braun, Physik. Zeitschr. 5. p. 199. 1904.

2) In dem sonst dem Tabaschir ähnlichen Hydrophan habe ich, wie mir auch von vornherein wahrscheinlich war, vergebens nach einem ähnlichen Verhalten bezüglich Doppelbrechung gesucht.

Läßt man nun etwas Zedernholzöl hinzufließen, so zieht sich eine solche doppeltbrechende Partie in dem Maße, wie das Öl in das Material eindringt, immer mehr und mehr zusammen und ist (nach etwa zehn Minuten) ganz verschwunden; das Öl durchsetzt dann die ganze Masse.

Es ist schwer, nachher ein solches Bröckchen wieder aus der großen Anzahl ähnlich aussehender herauszufinden, und da sie selber sehr rar sind, so ist es zweckmäßiger, Toluol statt des Zedernholzöles zu nehmen. Mit diesem läßt sich das Spiel beliebig oft wiederholen.

Der Geschicklichkeit der Herren Steeg und Reuter verdanke ich kleine Dünnschliffe aus dem spröden Material. In einigen derselben fand ich die Erscheinung. Die Figur gibt



die ungefähre Abbildung eines in Wirklichkeit etwa 3 mm langen Präparates. Es verhält sich, in besagter Art untersucht, folgendermaßen:

Die ganze Masse scheint aus schlecht geordnetem doppeltbrechenden Material zu bestehen; die Färbungen, welche die Grundmasse zeigt, sind aber schwer einwandfrei zu diskutieren. Dagegen durchziehen eine Anzahl (sechs im obigen Präparat) sich teilweise verästelnder Streifen die Masse. Diese haben ausgesprochene Doppelbrechung; in einem Quadranten erscheinen sie schön schwefelgelb, nach Drehen um 90° sind sie blauviolett. Die Färbungen sind deutlicher im Tageslicht, als im Lampenlicht. Läßt man nun etwas Toluol auf das Präparat fließen, welches sehr schnell die ganze Masse durchdringt, so ist jede Spur von Doppelbrechung verschwunden.[1]) Wenn das Toluol verdampft, wird die Masse zunächst ganz undurchsichtig (kleine

1) Den Brechungsexponenten der festen Substanz des Tabaschirs wird man gleich dem des Hydrophans, also etwa 1,46, nehmen dürfen (J. Stscheglayew, Wied. Ann. 64. p. 330. 1898); Toluol hat 1,49.

Tröpfchen im Präparate?), allmählich hellt sie sich auf und die Doppelbrechung ist wieder in genau der alten Weise vorhanden. Durchtränken mit Methylenjodid ($n = 1{,}74$) schien die Doppelbrechung nicht ganz aufzuheben, doch habe ich diesen Versuch, weil ich für das Präparat fürchtete, nur einmal gemacht; der Versuch mit Toluol ist aber wiederholt mit demselben Erfolg angestellt worden.

In einem anderen Dünnschliff fand sich eine breitere Stelle, welche qualitativ das gleiche Verhalten zeigte. Sie blieb beim Verdampfen des Toluols am längsten durchsichtig (und isotrop), in Übereinstimmung damit, daß ihr feinere Struktur als der umgebenden Masse beizulegen ist.

2. Hr. Prof. Jost machte mich freundlichst auf die Abhandlung von Ferd. Cohn[1]) über den Tabaschir aufmerksam. Ich entnehme dieser gründlichen Darstellung, daß das Material sich bildet in den Höhlungen der Internodien und aus dichteren und weniger dichten Schichten besteht. Die ersteren sind voraussichtlich die hier in Betracht gezogenen. Cohn findet die ganze Masse optisch isotrop; da er aber, wie es scheint, diese Beobachtungen nur im durchtränkten Material gemacht hat, so können ihm die noch dazu nicht sehr häufigen Schichten mit scheinbarer Doppelbrechung entgangen sein. Über die Größe der Partikelchen und der Zwischenräume äußert[2]) er sich, daß diese letzteren, obwohl dreimal größer als die Moleküle der Kieselsäure, auch für die stärksten Vergrößerungen unsichtbar sind. Für den ähnlich beschaffenen, aber dichteren Hydrophan hatte ich[3]) überschlagen einen mittleren Durchmesser der Öffnungen von ca. $^1/_{80}$ Wellenlänge. Diese Größenangaben stimmen gut mit der vorausgesetzten Konstitution des Tabaschirs überein.

Straßburg i. E., Physik. Inst., 16. April 1905.

1) F. Cohn, Beiträge zur Biologie der Pflanzen. IV. Bd. p. 36—5. Breslau, Kerns Verlag. 1887.

2) z. B. l. c. p. 393.

3) F. Braun, Wied. Ann. **44**. p. 489. 1891.

(Eingegangen 18. April 1905.)

9. *Über eine von den Strahlen des Radiotellurs in der atmosphärischen Luft erzeugte neue Strahlung; von B. Walter.*

(Hierzu Taf. II, Fig. 1.)

Bei dem Versuche, die Intensität der durch verschieden dicke Metallfolien hindurchgegangenen Strahlung des Radiotellurs (Poloniums) auf photographischem Wege mit der der direkten Strahlung dieser Substanz zu vergleichen, stieß ich auf so ausgesprochene Widersprüche, daß sich mir die Vermutung aufdrängte, daß man es in diesem Falle außer der bekannten Becquerelstrahlung des genannten Stoffes auch noch mit einer *zweiten* und zwar wahrscheinlich lichtartigen Strahlung zu tun habe. Zur Begründung dieser Vermutung wurde in einem vollständig verdunkelten Raume auf eine nackte photographische Platte eine 0,7 mm dicke Bleiplatte gelegt, in welcher drei annähernd quadratische Löcher I, II und III (s. Fig. 1, Taf. II) geschnitten waren, von denen das erstere mit einer 0,0091 mm dicken Aluminiumfolie, das zweite mit einer 0,15 mm dicken Glasplatte (mikroskopisches Deckglas) und das dritte mit einem 0,0023 mm dicken Platinblättchen bedeckt war. Unmittelbar über diesen drei Schichten war als schattengebender Körper ein 1 mm dicker Stahldraht befestigt. In 2,5 cm Abstand über der photographischen Platte endlich befand sich die Radiotellurschicht, die aus der chemischen Fabrik von Dr. Rich. Sthamer, hierselbst, stammte und auf der einen Grundfläche einer scheibenförmigen Kupferplatte von 4 cm Durchmesser und 5 mm Dicke nach dem Marckwaldschen Verfahren niedergeschlagen war. Dieselbe wurde hier — wie auch bei allen späteren Versuchen — der photographischen Platte annähernd parallel gerichtet.

Das Resultat der 20 stündigen Exposition zeigt nun — in Gestalt eines positiven Papierabdruckes — die Fig. 1, Taf. II, aus der man zunächst ersieht, daß durch das 0,0091 mm dicke

Aluminium noch so gut wie *keine*, durch das etwa 16 mal so dicke Glas dagegen eine ganz außerordentlich starke Wirkung hindurchgegangen ist. Wird nun offenbar schon hierdurch die oben ausgesprochene Vermutung, daß es sich unter den hier in Frage kommenden Verhältnissen außer der bekannten α-Strahlung des Radiotellurs noch um eine zweite lichtartige Strahlung handelt, sehr wahrscheinlich gemacht, so erhält dieselbe durch den Vergleich der beiden Bilder II und III in der Fig. 1, Taf. II noch eine weitere Stütze und zugleich auch eine wichtige Aufklärung. Man sieht nämlich daraus, daß der Schatten des über die drei Löcher gelegten Drahtes bei II viel *unschärfer* ist als bei III; und da nun das letztere Bild, wenn die obige Vermutung richtig ist, nur von den α-Strahlen des Radiotellurs selbst, das erstere aber nur von der in Frage stehenden lichtartigen Strahlung herrühren kann, so würde demnach hieraus weiter folgen, daß die *Quelle* dieser letzteren Strahlung entweder der photographischen Platte viel näher gelegen hat als die der ersteren oder aber viel ausgedehnter gewesen ist als sie, oder endlich — was am wahrscheinlichsten ist — daß beides zugleich stattgefunden hat. Alle diese Bedingungen treffen nun für die die strahlende Radiotellurschicht umgebende *atmosphärische Luft* zu; und so ergibt sich denn als die einfachste Erklärung der beschriebenen Erscheinungen offenbar die, daß die α-Strahlen des Radiotellurs, ebenso wie sie die Sidotblende und andere Stoffe zum Leuchten bringen, auch in der umgebenden atmosphärischen Luft eine fluoreszenzartige Strahlung hervorrufen.

Ehe ich die weiteren Beweise für diese Annahme anführe, ist es zunächst notwendig, den lichtartigen Charakter und die Wellenlänge der hier in Rede stehenden Strahlung genauer festzustellen. In ersterer Hinsicht genügt es zu erwähnen, daß die Durchlässigkeit irgend eines Stoffs für diese Strahlung nicht wie bei den Röntgen- und Becquerelstrahlen von der *Dicke* desselben, sondern lediglich von der Lage seines optischen Absorptionsspektrums abhängt, so daß also das letztere Ziel, die Bestimmung der Wellenlänge der fraglichen Strahlung, durch die Vergleichung der Durchlässigkeit verschiedener, passend ausgewählter Stoffe leicht erreicht werden konnte. Es wurden demnach unmittelbar auf die empfindliche Schicht

einer in derselben Weise wie oben exponierten photographischen Platte u. a. die folgenden Stoffe gelegt, deren Absorptionsgrenze nach dem Rot zu durch vorherige Untersuchung mit Quarzspektroskop festgestellt worden war und hier in Klammern beigeschrieben ist: 1. eine ziemlich konzentrierte ammoniakalische Umbelliferonlösung in Glasgefäß (390)[1]), 2. ein Stück blaues Glas (350), 3. ein Stück vollkommen farbloses Solinglas (310), 4. ein mikroskopisches Deckglas (290), 5. Quarzplatten verschiedener Dicke (kleiner als 200). Es ergab sich nun bei diesen Versuchen stets, daß durch die Schicht 1 selbst nach mehrtägiger Exposition nicht die Spur einer Wirkung hindurchging, während alle andern aufgeführten Stoffe eine von 2—5 hin wachsende Zunahme der Durchlässigkeit zeigten. Diejenige von 2 war allerdings nur sehr gering und auch nur durch eine mehr als 40stündige Exposition festzustellen, diejenige von 3—5 dagegen konnte schon heraus entwickelt werden, wenn die photographische Platte bei 5 cm Abstand zwischen ihr und der Radiotellurschicht nur 3 Stunden lang exponiert worden war. Was endlich die Unterschiede zwischen den Substanzen 3—5 selbst anbetrifft, so waren 4 und 5 noch wieder ziemlich

1) Da diese Lösung wegen ihrer Eigenschaft, gerade das ganze Ultraviolett zu absorbieren, das ganze sichtbare Spektrum aber durchzulassen, ein größeres Interesse verdienen dürfte, so mag noch erwähnt werden, daß dieselbe durch Auflösen einer Messerspitze voll Umbelliferon in schwach ammoniakalischem Wasser erhalten wird, daß dieselbe stark blau fluoresziert und *einen starken Absorptionsstreifen im Ultraviolett* von $\lambda = 390$ bis $\lambda = 320$ hat, das Ultraviolett mit kleinerer Wellenlänge aber wieder recht gut durchläßt. Um damit das *ganze* Ultraviolett zu absorbieren, braucht man die Lösung nur in ein Absorptionsgefäß mit Wänden aus *Glas* zu füllen, da die gewöhnlichen Gläser das von der Lösung durchgelassene Ultraviolett vollkommen auslöschen. Eine solche Lösung ist, frisch bereitet, selbst in Schichten von mehreren Zentimetern Dicke vollständig farblos, hält sich aber allerdings nur einige Tage lang unverändert. Man kann dieselbe aber, da die Substanz selbst durchaus haltbar ist, jederzeit leicht wieder erneuern. Die Haltbarkeit der Lösung wächst ferner, wenn man sie von Luft und Licht abschließt. Schließlich sei noch erwähnt, daß eine Lösung von Umbelliferon in *Alkohol* allerdings bedeutend haltbarer ist, daß aber der in Frage kommende Absorptionsstreifen sich in diesem Lösungsmittel — entgegen der Kundtschen Regel — nach dem Ultraviolett zu verschiebt, da seine, dem Rot zugekehrte Grenze bei $\lambda = 350$ liegt und also von der Grenze zwischen sichtbarem und ultraviolettem Lichte weit entfernt ist.

viel durchlässiger als 3, während sich dagegen 4 und 5 *untereinander* in dem fraglichen Punkte nur wenig unterschieden.

Aus allen diesen Angaben ist nun zu entnehmen, daß die in Rede stehende Strahlung ausschließlich *ultravioletter Natur* ist, und daß sie ferner im Spektrum einen ziemlich breiten Raum einnehmen, d. h. also wahrscheinlich ein *bandenartiges Emissionsspektrum* haben muß, dessen, dem Rot zugekehrter Anfang etwa bei $\lambda = 350$ liegt, seine stärkste Stelle etwa bei $\lambda = 300$ hat und nach der ultravioletten Seite hin nicht viel über $\lambda = 290$ hinausreichen kann. Denn, wenn noch jenseits dieser Grenze eine erhebliche Emission stattfinden würde, so müßte offenbar die durch 5 hindurchgehende Wirkung beträchtlich stärker sein als die von 4 hindurchgelassene, was nicht der Fall ist.

Kommen wir sodann zu dem näheren Beweise für die oben ausgesprochene Vermutung, daß die hier in Rede stehende lichtartige Strahlung nicht von der Radiotellurschicht selbst, sondern von der sie umgebenden *atmosphärischen Luft* ausgeht, so wurde derselbe zunächst dadurch geführt, daß die beschriebenen photographischen Versuche in einem passend konstruierten Vakuumapparat ausgeführt wurden. Es zeigte sich dann, daß, trotzdem die Wirkung der *Becquerelstrahlung* des Radiotellurs in diesem Falle — gegenüber der in gewöhnlicher Luft — ganz außerordentlich vermehrt war, dennoch von der hier in Frage kommenden *lichtartigen Strahlung* so gut wie nichts mehr übrig blieb; denn es wurde z. B. bei einer 4 tägigen Exposition aus 2,5 cm Abstand durch ein 1,9 mm dickes *Quarzstück* keine Wirkung mehr auf die photographische Platte erhalten. Das Vakuum lag um 0,002 mm Hg herum.

Aber auch ohne Vakuumapparat läßt sich die Notwendigkeit des Vorhandenseins der atmosphärischen Luft zum Zustandekommen der fraglichen Strahlung einfach dadurch erweisen, daß man die Radiotellurplatte z. B. in ein mit *Wasser* gefülltes Gefäß legt, dessen Boden aus Quarz besteht. Man erhält dann, selbst wenn dabei die Radiotellurschicht unmittelbar auf dem Quarz aufliegt, auch nach mehrtägiger Exposition keine Spur einer Wirkung, während andererseits durch ein mit zwei Quarzwänden versehenes und mit demselben Wasser von 2 cm Schichtdicke gefülltes Absorptionsgefäß von der in einigen Zentimetern

Abstand darüber angebrachten, d. h. also in *Luft* befindlichen Radiotellurplatte sogar eine wesentlich kräftigere Wirkung erzielt wird als auf die unbedeckten Teile der betreffenden photographischen Platte. Diese Vermehrung der Wirkung erklärt sich in ungezwungener Weise dadurch, daß unter den genannten Umständen auch ein großer Teil der von den in Frage kommenden Luftteilchen *nach der Seite hin* ausgesandten Strahlen *durch Brechung an der obersten Fläche des Absorptionsgefäßes* durch dasselbe hindurch zu den darunter befindlichen Teilen der photographischen Platte gelangt; denn das Wasser ist natürlich ebenso wie der Quarz für die hier in Frage kommende ultraviolette Strahlung ($\lambda = 350—290$) noch so gut wie vollkommen durchlässig.

Die Annahme, daß die die Radiotellurplatte umgebende atmosphärische Luft die Quelle der in Rede stehenden Strahlung

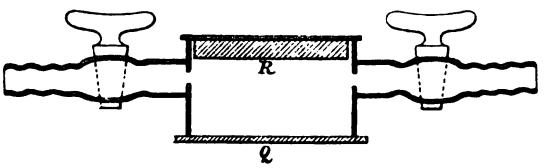


Fig. 2.

ist, wurde schließlich auch noch dadurch bestätigt, daß man diese Platte in *andere Gase* brachte, Versuche, die vor allem auch noch deswegen von Interesse sind, weil dabei zugleich der in diesem Falle wirksame *Bestandteil der Atmosphäre* ermittelt wurde. Zu diesem Zwecke wurde die Radiotellurplatte *R* auf den oberen Boden des in Fig. 2 in halber natürlicher Größe dargestellten zylindrischen Messinggefäßes aufgekittet und dann die andere offene Seite desselben durch durch eine aufgekittete Quarzplatte *Q* verschlossen. Das zu benutzende Gas wurde dann in der Regel zunächst von seinem Aufbewahrungsorte, d. h. einer großen, mehrere Liter fassenden Glasflasche aus durch ein zweites damit hydrostatisch verbundenes Druckgefäß in kräftigem Strome durch das Gefäß der Fig. 2 hindurchgetrieben, um die darin enthaltene Luft zu verjagen, und dann der abgewandte Hahn dieses Gefäßes geschlossen. Der zweite Hahn desselben dagegen blieb während

der ganzen Exposition geöffnet und somit auch der Gasraum desselben in dauernder Verbindung mit dem der Vorratsflasche, der ferner — der atmosphärischen Luft gegenüber — dauernd unter einem kleinen Überdrucke gehalten wurde, um durch etwaige Undichtigkeiten des Gefäßes der Fig. 2 und des Verbindungsschlauches nicht die äußere Luft herein- sondern vielmehr nur das zu untersuchende Gas hinauszutreiben.

Von den bei diesen Versuchen benutzten Gasen hatten nun selbstverständlich die beiden Hauptbestandteile der atmosphärischen Luft, der Stickstoff und der Sauerstoff, das größte Interesse; und so sei denn gleich erwähnt, daß die Intensität der aus dem Gefäße der Fig. 2 hervorkommenden ultravioletten Strahlung bei Füllung desselben mit *Sauerstoff* etwa $^1/_6$ von derjenigen bei Anwendung von gewöhnlicher Luft war, während umgekehrt bei *Stickstoff die Wirkung etwa 4—5 mal stärker war als bei gewöhnlicher Luft.* Die Intensitätsmessungen wurden in der Weise vorgenommen, daß bei konstantem Abstand zwischen *R* und der photographischen Platte jedesmal diejenige Expositionszeit ermittelt wurde, welche eben genügte, um auf einer bestimmten Sorte photographischer Platten in bestimmter Zeit und bestimmtem Entwickler einen gerade sichtbaren Eindruck hervorzurufen.

Des näheren sei noch erwähnt, daß sowohl Sauerstoff aus einer Elkanschen Bombe als auch solcher, der von mir auf elektrolytischem Wege hergestellt worden war, sich nahezu gleich verhielten, und daß ferner auch Stickstoff, der aus einer Ammoniumnitritlösung stammte, genau so wirkte wie derjenige, welcher aus der atmosphärischen Luft durch Absorption des Sauerstoffs derselben mit Pyrogallollösung gewonnen war.[1]) Von sonstigen Gasen wurden bei diesen Versuchen noch Kohlensäure, elektrolytischer Wasserstoff, Leuchtgas der Hamburger Gasleitung (mit Wassergas vermischt) und Stickstoffoxydul (N_2O) untersucht (letzteres von Hrn. Hassler hergestellt); und es ergab sich nun bei allen eine Wirkung, deren Intensität der Größenordnung nach mit der des Sauer-

1) Von dem Stickstoff der erstgenannten Art wurden zwei Proben untersucht, deren eine von Hrn. Rischbieth und deren andere von Hrn. Hassler in dankenswerter Weise für mich hergestellt war.

stoffs übereinstimmte, wenn auch andererseits gewisse Unterschiede nicht zu verkennen waren. Setzt man nämlich die Wirkung bei reinem Stickstoff = 100, so kann man für diejenige der sämtlichen untersuchten Gase die folgende Tabelle aufstellen, deren Zahlen allerdings nur als ungefähre Annäherungen zu betrachten sind:

Stickstoff	100
Atmosphärische Luft	23
Kohlensäure	8
Stickstoffoxydul	5
Leuchtgas	5
Sauerstoff	4
Wasserstoff	2—3

Nimmt man noch hinzu, daß der *Charakter* der ausgesandten Strahlung bei allen Gasen derselbe blieb — wie unmittelbar durch die Art der Absorption der oben genannten, auf die betreffende photographische Platte gelegten Substanzen bewiesen wurde — so geht man nach dem Obigen wohl nicht fehl, wenn man als die eigentliche Quelle der hier in Rede stehenden Strahlung in allen Fällen den *Stickstoff* ansieht, der eben selbst bei Anwendung eines vollkommen reinen Gases durch die beschriebenen Maßregeln wohl niemals ganz aus dem Gefäße der Fig. 2 herausgetrieben sein dürfte, da er ja an den Wänden desselben haftet und sich von ihnen nur ganz allmählich im Laufe der Zeit ablöst. Daß aber andererseits doch der Stickstoff in diesem Falle auch nicht bloß als eine Verunreinigung des betreffenden Gases anzusehen ist, sondern daß dabei auch die Natur des letzteren eine nicht unbedeutende Rolle spielt, scheint mir vor allem daraus zu folgen, daß der reine Stickstoff so außerordentlich viel stärker wirkt als die gewöhnliche atmosphärische Luft, trotzdem doch die letztere zu annähernd $^4/_5$ aus Stickstoff besteht.

Speziell dieser Punkt wird demnächst noch weiter verfolgt werden. Hier möchte ich nur noch erwähnen, daß es bei Benutzung von Luft keinen Einfluß machte, ob dieselbe getrocknet wurde oder nicht, und daß es auch gleichgültig war, ob dieselbe in langsamem Strome durch das Gefäß der Fig. 2 geblasen wurde oder in demselben abgesperrt war.

Dagegen stieg die Wirkung der Radiotellurplatte ungefähr auf das Doppelte, wenn dieselbe aus dem Gefäße der Fig. 2 herausgenommen und der photographischen Platte *in der freien Atmosphäre* in gleicher Entfernung gegenübergestellt wurde, eine Erscheinung, die jedenfalls darauf zurückzuführen ist, daß im letzteren Falle das hier in Frage kommende, von der Becquerelstrahlung des Radiotellurs erregte Luftvolumen ein entsprechend größeres wird.

Hamburg, Physik. Staatslaboratorium, im April 1905.

(Eingegangen 21. April 1905.)

10. *Über das Leuchten bei Ionisation von Gasen. Zur Deutung der Versuche des Hrn. B. Walter;* von *Robert Pohl.*

(Hierzu Taf. III, Figg. 1—2.)

Hr. Walter veranlaßte mich, die nach seinen Beobachtungen [1]) in verschiedenen Gasen, vor allem Stickstoff, durch Radiotellur erzeugten Strahlen ultravioletten Lichtes weiter zu verfolgen.

Die Ergebnisse meiner Versuche, sowie einige sich aus ihnen ergebende Folgerungen teile ich in folgendem mit.

1. Zunächst wiederholte ich den von Hrn. Walter angegebenen Versuch. In ein mit Stickstoff gefülltes und mit einer 5 mm starken Quarzplatte verschlossenes Glasgefäß wurde eine mir gütigst von Hrn. Markwaldt überlassene Radiotellurplatte gelegt und in 10 cm Abstand eine photographische Platte angebracht. Auf derselben befand sich eine Pappscheibe, die in 16 Fenstern verschiedene Filter enthielt. Dieselben sind auf den mitgeteilten Photographien, Taf. III, mit Nummern gezeichnet und haben folgende Beschaffenheit und Durchlässigkeit:

1.	Steinsalz	
2.	Glas	
3.	Glimmer	
4.	Gips	
5.	560—630 $\mu\mu$; 660—700 $\mu\mu$	Gefärbte Gelatineplatten
6.	550—580 $\mu\mu$; 690—710 $\mu\mu$	
7.	415—525 $\mu\mu$	
8.	415—470 $\mu\mu$	
9.	500—550 $\mu\mu$	
10.	520—700 $\mu\mu$	
11.	575—690 $\mu\mu$	
12.—16.	Luft	

Nach einer Belichtung von 24 Stunden wurde ein deutliches, in Fig. 1, Taf. III als Positiv wiedergegebenes Bild erhalten, das fast nur auf Licht im ultravioletten Teile des Spektrums hinweist. Eine etwa 3 mal so lange belichtete Platte, Fig. 2, Taf. III, hingegen läßt auch Licht im sichtbaren Teil hervortreten.

2. Da ich von Anfang an geneigt war, das erzeugte Licht der Ionisation des Gases zuzuschreiben, belichtete ich in

1) B. Walter, Ann. d. Phys. 17. p. 367. 1905.

gleichem Abstand zwei Platten in der Nähe eines mit Stickstoff gefüllten Ozongenerators nach Siemens mit durchsichtigen Elektroden (konzentrierte Kochsalzlösung). Der größeren Intensität des Lichtes entsprechend verkürzte Belichtungsdauer (Bruchteil einer Sekunde im ersten, 1 Sek. im zweiten Falle) ergab zwei Bilder, die sich so genau mit Fig. 1 und 2 decken, daß eine Wiedergabe überflüssig erscheint.

3. Genau das gleiche gilt von zwei Bildern, die in der Nähe eines Geisslerrohres erhalten wurden. Demnach gibt Fig. 1 und 2 ein Emissionsspektrum des Stickstoffs.

4. Schließlich wurde Stickstoff durch Röntgenstrahlen ionisiert. Die verwandte Anordnung zeigt Fig. 3. Im Zinkkasten *A* befinden sich Platte und Filter *B*. Auf ihm steht, durch das

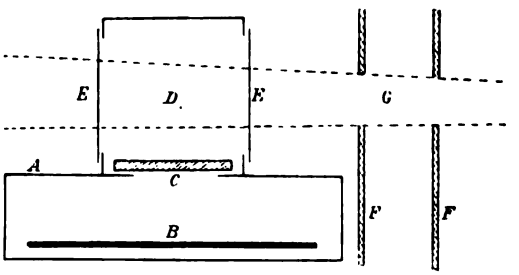


Fig. 3.

Quarzfenster *C* von 5 mm Dicke getrennt, der das Gas enthaltende Messinghohlzylinder, der durch die aus paraffiniertem schwarzen Papier gebildeten Fenster *E* ein schmales, durch die Blenden *F* ausgeschnittenes Bündel von Röntgenstrahlen ein- und austreten läßt. Die sehr weichen Strahlen entstammten einem Rohr mit Glimmerregulierung, das bei Verwendung eines Wehneltunterbrechers während der $1^1/_2$stündigen Belichtungsdauer recht konstant blieb. Leider konnte während dieser Zeit nur die der Fig. 1 entsprechende Aufnahme erhalten werden, da das verwandte Strahlenbündel nur $1^1/_2$ cm Querschnitt hatte, um jegliche Sekundärstrahlung durch Berührung der Metallwände zu vermeiden.

5. Aus den bisher mitgeteilten Versuchen scheint hervorzugehen, daß Stickstoff bei Erzeugung der Ionisation Licht aussendet, sowohl im sichtbaren wie im unsichtbaren Teil des

ektrums. Diese Ansicht wird erhärtet durch die Beobachtung s Hrn. Lenard[1]), nach der Stickstoff bei allen Drucken durch athodenstrahlen ionisiert und zum Leuchten erregt wird. ese Beobachtung ist aber ebensowenig auf Stickstoff beränkt wie das Leuchten der Gase in den unter 1. bis 3. sprochenen Fällen; zweifellos ein hinreichender Grund für e Verallgemeinerung des Satzes, daß jedes Gas bei Erzeugung r Ionisation Licht aussendet.

6. Die von Hrn. Walther beobachteten Erscheinungen id dann als Sonderfälle dieses allgemeinen Satzes auffassen.

7. Die theoretische Möglichkeit des Auftretens von Licht i der Ionisation von Gasen erwähnen übrigens schon die rren Stark[2]) und J. J. Thomson.[3]) Hr. Stark erwartet e Aussendung von Lichtwellen für den Fall, daß ein Ionitionsstoß ein Elektronen nur zu pendelnden Bewegungen um ner Gleichgewichtslage zu zwingen vermag und führt auch die obachtung an, daß Sekundärstrahlen „zum Teil das Verhalten n ultraviolettem Licht" zeigen können. Für dieses Verhalten rechen entschieden die oben mitgeteilten Versuche.

Hr. Thomson hingegen folgert das Auftreten von Licht sekundärer Röntgenstrahlung aus einer anderen Vorstellung. e vom Primärimpuls in den einzelnen im gegenseitigen stand λ befindlichen Ionen hervorgebrachten gleichartigen pulse setzen sich zu einer Schwingung von der Wellenge λ zusammen. Doch erscheint diese Vorstellung wohl ht als haltbar, da die bei dem beobachteten Lichte wahrnommene Wellenlänge λ ohne weiteres die Zahl der Ionen, r Sättigungsstrom hingegen ihre Gesamtladung, beide zunmen also die Ladung eines Ion berechnen lassen, der so fundene Wert aber nur einige Prozent von dem bekannten ert ausmacht.

Berlin, Phys. Inst. d. Univ., Mai 1905.

1) P. Lenard, Wied. Ann. 51. p. 225. 1894.

2) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen 1902. p. 483 u. 487.

3) J. J. Thomson, Conduction of Electricity through gases. 1903. 270.

(Eingegangen 2. Juni 1905.)

11. *Werte der erdmagnetischen Elemente zu Potsdam für das Jahr 1904;* *von Adolf Schmidt.*

(Mitgeteilt namens der magnetischen Abteilung des Preußischen Meteorologischen Instituts.)

Die Mittelwerte der magnetischen Elemente am Observatorium zu Potsdam ($\varphi = 52^\circ 22' 56{,}4''$; $\lambda = 13^\circ 3' 51{,}0'' = 0^h\,52^m\,15{,}4^s$ E. v. Grw., $h = 86$ m über N. N.) sind für das Jahr 1904 in gleicher Weise wie für die früheren Jahre abgeleitet worden. Sie sind die Durchschnittsbeträge sämtlicher Tagesmittel, die ihrerseits aus den je 24 Werten zu den vollen Stunden nach mittlerer Ortszeit berechnet werden. Diese Einzelwerte sind den fortlaufenden photographischen Registrierungen entnommen, deren mit der Zeit veränderliche Basiswerte durch regelmäßig angestellte Beobachtungen der Deklination, der Inklination und der Horizontalintensität bestimmt werden. Da die endgültige, zusammenfassende Ausgleichung dieser absoluten Messungen und die daran anschließende Reduktion der täglichen Beobachtungen immer erst längere Zeit nach dem Ende des Jahres zum Abschluß gebracht werden können, so ist im Interesse einer schnelleren Veröffentlichung der Hauptergebnisse den hier mitgeteilten Zahlen teilweise eine vorläufige Berechnung der Beobachtungen zugrunde gelegt worden. Es ist dies um so mehr gerechtfertigt, als die bei der endgültigen Ausgleichung noch zu erwartenden Abänderungen fast nur formelle Bedeutung haben und höchstens wenige Zehntel der hier angegebenen letzten Stelle erreichen, so daß sie bei der gewählten Abrundung gar nicht in Betracht kommen.

Den Zahlen für 1904 sind zur bequemeren Vergleichung die bereits früher in dieser Zeitschrift veröffentlichten Werte für die zwei vorausgehenden Jahre hinzugefügt.

Element		1902	1903	1904
Deklination	D	− 9°48,0′	− 9° 43,8′	− 9° 39,4′ (West)
Inklination	I	+66 20,8	+66 20,0	+66° 19,6′ (Nord)
Horizontalintensität	H	0,18873	0,18876	0,18880 Γ
Nördliche Komponente	X	+0,18598	+0,18605	+0,18612 Γ (Nord)
Östliche Komponente	Y	−0,03212	−0,03190	−0,03167 Γ (West)
Vertikalintensität	Z	+0,43090	+0,43068	+0,43065 Γ
Totalintensität	F	0,47042	0,47022	0,47021 Γ

Unter Γ ist die jetzt wohl ziemlich allgemein als *Gauss* bezeichnete Einheit der magnetischen Feldstärke $cm^{-1/2} g^{1/2} sec^{-1}$ im elektromagnetischen Maßsystem verstanden, für deren hunderttausendsten Teil weiterhin die Bezeichnung γ gebraucht wird.

Aus den Beobachtungen der 12 Jahre von 1890 bis 1901 hatte sich als Durchschnittsbetrag der Säkularvariation

bei D: $+5{,}14'$, bei I: $-1{,}47'$, bei H: $+23{,}2\,\gamma$

ergeben, während die vorstehenden Werte auf $+4{,}3'$, $-0{,}6'$, $+3{,}5\,\gamma$ führen. Es ist schon im vorigen Bericht darauf hingewiesen worden, daß die besonders bei H auffällige starke Verminderung seiner Änderung mit der größeren Häufigkeit und Stärke der erdmagnetischen Störungen zusammenhängt, die seit zwei Jahren wieder beobachtet wird. In bezug hierauf zeigt das Jahr 1904 gegenüber 1903 einen allerdings nur geringen Rückgang, wie sich aus den folgenden Angaben, denen zum Vergleich noch einmal diejenigen für das letzte noch ziemlich ruhige Jahr hinzugefügt sind, ergibt.

Von den 8760 (8784) Stundenwerten jedes Elementes waren bei der

	Deklination	Horizontalintensität	Vertikalintensität
im Jahre 1902	414	778	341
„ „ 1903	1208	1756	1113
„ „ 1904	1205	1530	998

als gestört zu bezeichnen.

Stärkere Störungen (vom Charakter 4 oder 5 nach der von Eschenhagen eingeführten Skala) fielen auf folgende Tage:

1904: Januar 16, 28; April 1; Mai 13; Juni 6, 15, 16; Juli 6, 7; August 3; September 25; Oktober 21; November 4.

Die Auswahl dieser Tage und der als gestört bezeichneten Stunden ist, wie in den früheren Jahren, von Hrn. Dr. Nippoldt getroffen worden. Da der Begriff der Störung und vor allem der der Intensität einer Störung noch nicht objektiv zu definieren ist, so ist dabei eine gewisse Willkür nicht vollständig zu vermeiden. Dadurch, daß die Auswahl längere Zeit hindurch von demselben Beurteiler vorgenommen wird, läßt sich der Einfluß der subjektiven Auffassung wenigstens bis zu einem gewissen Grade beseitigen, und die Vergleichbarkeit der ganzen mehrjährigen Reihe von Ergebnissen einigermaßen sichern.

(Eingegangen 17. Mai 1905.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

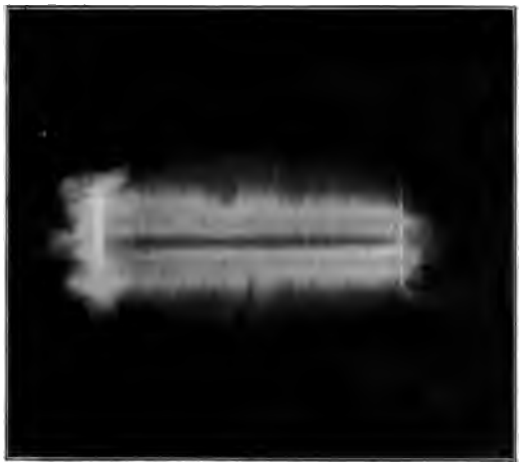


Fig. 1. Tantal; 0,05 mm; 20 Flaschen, 6 mm Schlagweite.

Fig. 2. Zink; 0,06 mm; 20 Flaschen, 8 mm Schlagweite.

F. Braun.

Fig. 1.

B. Walter.

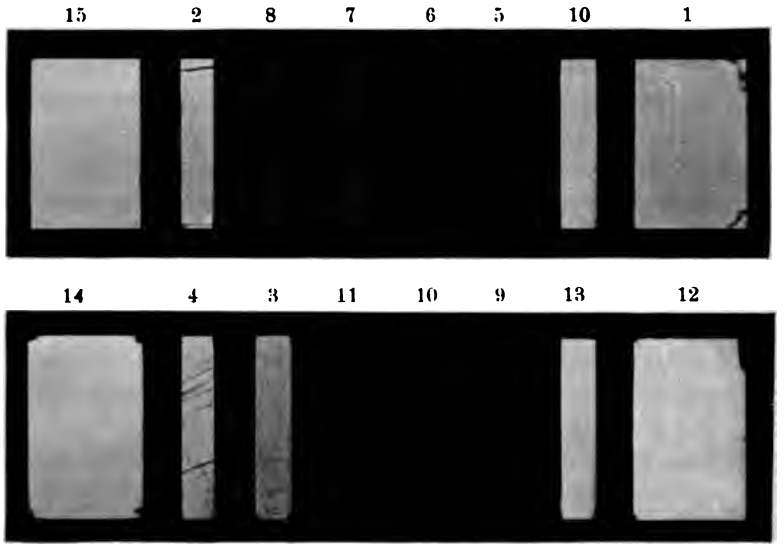


Fig. 1.

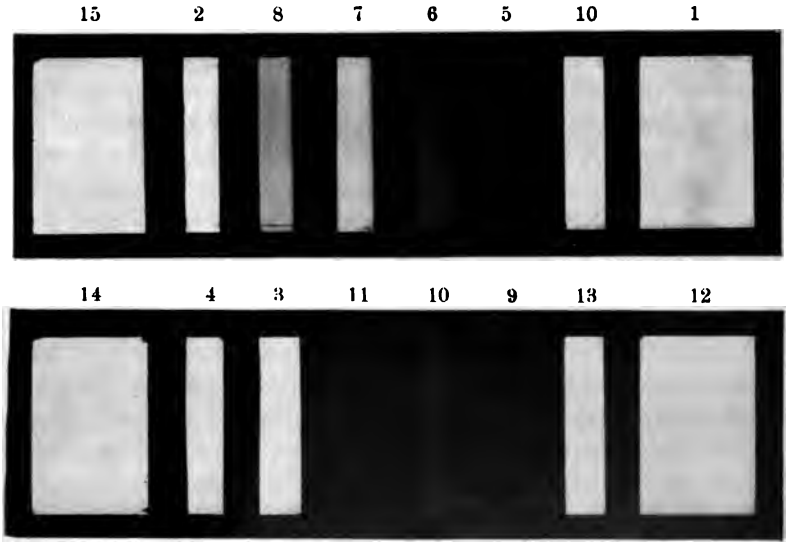


Fig. 2.

Rob. Pohl.

Reiniger, Gebbert & Schall

Elektrotechnische Fabrik

Erlangen.

Filialen: **Berlin N,** Friedrichstr. 131 c. **München,** Sonnenstr. 18. **Wien IX/3,** Universitätsstr. 12.

Hamburg, Büschstrasse 12. **Budapest,** Altgasse 42.

Specialitäten:

Röntgen-Apparate neuester Konstruktionen,
Finsen- und Funkenlichttheil-Apparate,
Influenzmaschinen (D. R. P.), verbessertes System,
Töpler-Holtz,
von **hervorragender Leistungsfähigkeit,**
Volt- und Ampèremeter, Kleinmotore,
Schalttableaux für Schulen, Ventilatoren etc.

Prospecte etc. gratis.

Saiten-Galvanometer

nach **Prof. Einthoven.**

Physikalisch-mechanisches Institut

von

Prof. Dr. M. Th. Edelmann, München.

Illustrierte Preisliste über physikal. Präzisionsinstrumente gratis und franko.

Universal-Projektions-Apparat
Ed. Liesegang, Düsseldorf.

Eingerichtet für die Projektion von Glasdiapositiven, Experimenten (horizontal und vertikal), undurchsichtigen Gegenständen (episkopische Projektion), mikroskopische Projektion, ferner für Versuche mit parallelem Lichtstrahlenbündel.

Der Übergang von der einen Projektionsweise zur anderen wird bewirkt durch Drehung eines Spiegels.

Unser

Universal-Projektions-Apparat

ermöglicht es, horizontal und vertikal angeordnete Experimente, Abbildungen aus Büchern, Glasdiapositive, undurchsichtige Gegenstände in beliebiger Reihenfolge zu projizieren, **ohne Pause zwischen den einzelnen Darstellungen.**

Näheres finden Sie in Liste Nr. 88.

ED. LIESEGANG,
Düsseldorf a. Rh.,
Vollmerswertherstrasse.

Werkstätten
für
Projektions-Apparate.
Gegründet 1854.

Leppin & Masche

Berlin SO. Engelufer 17.

Fabrik wissenschaftlicher Instrumente.

Abt. I. Physik. — Abt. II. Chemie. — Abt. III. Photographie.

Vollständige Ausrüstung physikalischer
— und chemischer Laboratorien. —

Neu!

Säure- und alkalibeständiges Imprägnieren von Experimentiertischen, Praktikantentischen usw., auch für alte Tische anwendbar.

RICHARD MÜLLER-URI, Braunschweig,

neben der Techn. Hochschule.

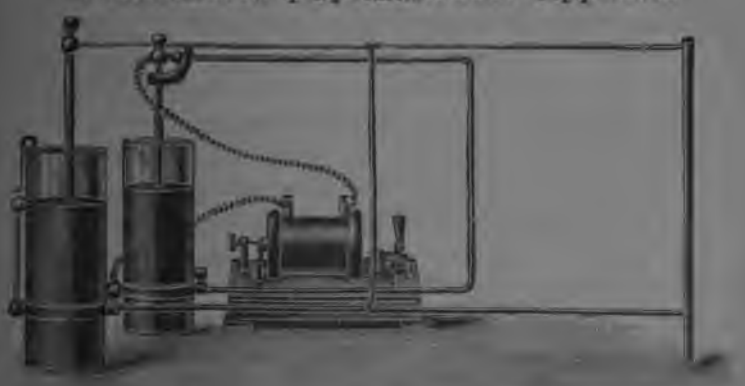
Neueste glastechnische Constructionen. Quecksilber-Bogenlampen. Quecksilberlicht-Röhren. Lichtelektrische Apparate. Thermometer für flüssige Luft. Elektroskope. Braun'sche Röhren. Stromdemonstrationsapparat D. R. G. M. Wärmeleitungsapparat D. R. G. M. Original-Vacuumscala etc. etc.

Paul Gebhardt Söhne

Mechaniker und Optiker

Berlin C., Neue Schönhauserstr. 6

Fabrikanten physikalischer Apparate



Demonstrationsapparate aller Fächer. Apparate nach Lodge, Tesla und Hertz. Einfache Instrumentarien zur Demonstration stehender elektrischer Wellen und der singenden Bogenlampe. Gangbares Modell des Kontrolliers b. elektr. Straßenbahnen.

Neueste Preisliste 16 mit
ca. 4000 Nummern und ca. 1900 Illustrationen gratis und franko.

Grand Prix und **Gold. Medaille** Weltausstellung St. Louis 1904

Ehrhardt & Metzger Nachf. (Inhaber: K. Friedrichs.)

— Darmstadt. —

Fabrik und Lager chemischer, elektrochemischer und physikalischer Apparate und Gerätschaften.

Komplette Einrichtungen chemischer und physikalischer Laboratorien. Mikroskopische Utensilien. Sterilisierungsapparate. Brutschränke. Resistenzglas. Weber'sches Glas. Jenaer und Böhmische Glaswaren.

Spezialapparate für Elektrochemie und Physik.

Mechanische Werkstätten. Tischlerei.

Chemikalien erster Firmen zu Originalpreisen.

Vielfache Auszeichnungen. — Export nach allen Weltteilen.

Otto Wolff, Werkstatt für elektrische Messinstrumente.

Berlin W., Carlsbad 15.

Spezialität seit 1890:

Präcisions-Widerstände a. Manganin

nach der Methode der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

(Vergl. Zeitschrift für Instrumentenkunde, Juli 1889, Januar 1890, Nov.-Dezember 1895.)

Normal-Widerstände von 0,0001—10000 Ohm. — Abzweig-Widerstände von 1—0,0001 Ohm mit Petroleum- oder Luftkühlung, für Strommessung bis 5000 Amp. — Rheostaten, Wheatstone'sche Brücken, Thomson'sche Doppelbrücken für alle Messbereiche, mit Stöpsel- oder Kurbelschaltung, in jeder gewünschten Ausführung. — Kompensations-Apparate für genaue Spannungsmessung in 6 Modellen. — Normal-Elemente, beglaubigt von der Physik.-Techn. Reichsanstalt. — Sämtliche Widerstände auf Wunsch als Präcisionswiderstände beglaubigt. — Verkaufslager von Manganin-Draht und -Blech von der Isabellenhütte in Dillenburg.

— *Illustrierte Preisliste.* —

W. APEL, Universitäts-Mechaniker, **Inh. Dr. M. APEL.**

Geschäftsgründung 1868. **Göttingen.** Geschäftsgründung 1868

Chemische und physikalische Apparate.

Spezialität:

Rauchgasapparate, Calorimeter zur Bestimmung des **Brennwertes** der verschiedenen Brennstoffe und von **Gasen**, nach **Ferd. Fischer.**

Thermometer nach Ferd. Fischer. (Taschenbuch für Feuerungstechniker.)

Apparat z. Bestimmung d. Dielektricitätsconstanten nach Nernst. (Zeitschr. f. physik. Chemie. XIV, 4.)

Totalreflectometer nach Kohlrausch.

Demonstrationsapparate n. Behrendsen und Grimsehl.

Krystallmodelle aus Holz und Glastafeln nach Klein, Naumann und Rose.

Milchprüfungsbestecke nach Tollens.

Gülcher's Thermosäulen mit Gasheizung.

Vorteilhafter Ersatz für galvanische Elemente.

Konstante elektromotorische Kraft.

Geringer Gasverbrauch.

Hoher Nutzeffekt.

Keine Dämpfe kein Geruch.

Keine Polarisation, daher keine Erschöpfung.

Betriebsstörungen ausgeschlossen.

Alleiniger Fabrikant: **Julius Pintsch, Berlin O.,** Andreasstr. 72/73.

Fabrik-Ⓖ Marke.

Emil Gundelach,

Gehlberg in Thüringen.

Glasgeräte und Apparate

für

wissenschaftlichen und technischen Gebrauch.

Welt-ausstellung St. Louis höchste Auszeichnung **Grand Prix**

= Glasröhren. =

Elektrische Vakuum-Röhren

nach **Geißler, Crookes, Puluj, Tesla, Moore** usw.

Röntgen-Röhren.

(Bis jetzt über 43000 Röntgen-Röhren geliefert.)

Die Firma besteht seit 1852.

Leipziger Glasinstrumentenfabrik F. O. R. GOETZE,

Leipzig, Härtelstr. 4.

Spektralröhren mit allen Gasen, speziell Argon und Helium. D.R.G.M. No. 199703.

Spezialitäten:

Apparate nach Beckmann zur Bestimmung des Molekulargewichtes. **Elektrische Vakuum-Röhren** nach *Geissler, Puluj, Crookes, Goldstein* usw. **Normal-Thermometer** aller Arten nach Bestellung. **Glastechnische Apparate** nach Skizze und Angabe.

Man verlange Listen!

Lambrecht's Aspirations-Psychrometrograph

zeigt den Stand der Thermometer auch **nachträglich** exakt an.

Ablesefehler sind hierdurch unmöglich.

Der Aspirations-Psychrometrograph liefert also bei bequemster Handhabung d. sichersten Resultate.

Für die Reise (Expeditionen) kann er mit Kasten und Baumschraube geliefert werden. **Ein weiterer wesentlicher Vorzug des Instruments ist noch die Möglichkeit, daß die zu untersuchende Luft weit hergeholt werden kann (Rohrleitung), was namentlich für technische Zwecke wichtig ist.**

Man verlange ausdrücklich Preisliste No. 21 von

Gegründet 1859. **Wilh. Lambrecht, Göttingen** (Georgia Augusta)

Inhaber des Ordens für Kunst und Wissenschaft, der großen goldenen und verschiedener anderer Staatsmedaillen.

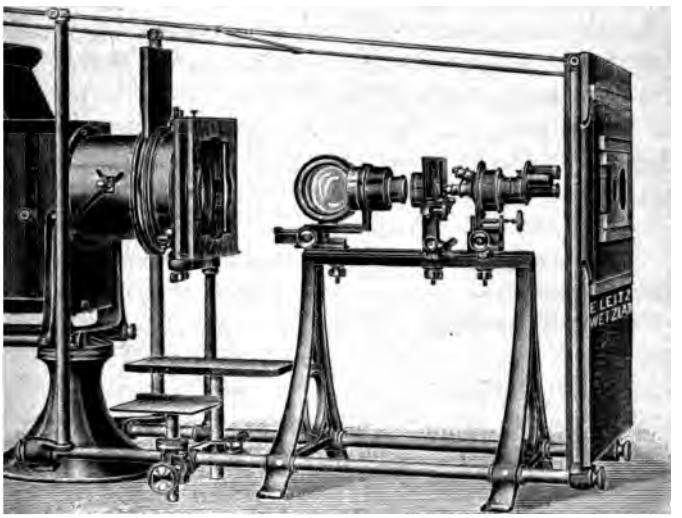
Vertreter an allen grösseren Plätzen des In- und Auslandes.

Generalvertrieb
für die Schweiz, Italien und die österreichischen Alpenländer durch:
C. A. Ulbrich & Co. in Zürich.

E. LEITZ

ptische Werkstätte

Wetzlar.



niversal-Projektionsapparat

kopische, mikroskopische und episkopische Projektion.

Mikroskope

:ome und mikrophotographische Apparate.

läfte:

NW., Luisenstr. 45. **Frankfurt a. M.,** Kaiserstr. 64.
St. Petersburg, Woskressenski 11.
'ork, 30 East 18th Str. **Chicago,** 32—38 Clark Str.
für München: Dr. A. Schwalm, Sonnenstr. 10.

A.E.G.-Funken-Induktoren

für jede gewünschte Funkenlänge.

Quecksilber-Turbinen-Unterbrecher

für Gleichstrom

mit veränderlicher Unterbrechungszahl.

Funken-Induktor.

Quecksilber-Turbinen-Unterbrecher

für Wechselstrom mit Synchronismus-Anzeiger.

Der Apparat kann als **Wechselstrom-Gleichstrom-Umformer** benutzt werden, zum Laden von Akkumulatoren aus Wechselstromnetzen usw.

Röntgen-Röhren.

Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft

BERLIN.

Dr. Schleussner's Trockenplatten

erfreuen sich auch in wissenschaftlichen Kreisen wegen ihrer hohen **Empfindlichkeit** und **Gleichmässigkeit** einer allgemeinen Beliebtheit.

Spezialitäten: Momentplatten für Astronomische und **Röntgen-aufnahmen**, für Aufnahmen fliegender Geschosse, **Microphotographie** und Spectralphotographie. — **Orthochromatische** Platten, **Abzieh-platten** für Lichtdruck, Cellloïdfolien. — **Rollfilms** für Tageslicht-cameras.

Trockenplattenfabrik a. Actien

Dr. C. Schleussner, Aktiengesellschaft in **Frankfurt a. M.**

Koch & Sterzel, Fabrik elektrischer Apparate

Dresden-A.,

Zwickauerstrasse 42

Resonanz-Transformatoren (Funken-Transformatoren)

(s. Annalen IV. Folge, Band 14.

Laboratoriums-Transformatoren m. vielfach. Spannungsunterteilung f. alle Nieder- u. Hoch-spannungen bis 200 000 Volt. Hochspannungs-Gleichrichter. Funkeninduktoren bis 150 cm Schlagweite. Komplette Röntgen-Einrichtungen. Wechselstrom-Gleichrichter System Koch.

Doppelwandige Glasgefäße, Pentanthermometer

bis — 200° C. zur flüssigen Luft,

Quecksilberluftpumpen, Röntgenröhren, ff. Glas-schliffe, Marconiröhren usw.

St. Louis 1904 empfehlen Goldene Medaille.

R. Burger & Co., Berlin N. 4, Chausseestr. 2 E.

Präcisions-Uhr- und Laufwerke,

sowie **Räder, Triebe, Zeigerwellen, schräge Triebe** und **Zahnstangen**

fertigt als Specialität

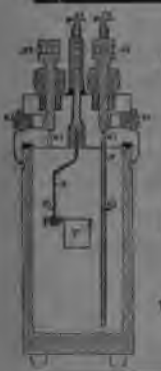
OTTO LINDIG, Glashütte, Sa.

Günther & Tegetmeyer, Braunschweig.

Werkstatt für wissenschaftliche und technische Präzisions-Instrumente.

Weltausstellung St. Louis 1904 Goldene Medaille.

Transportable Apparate zur Beobachtung der atmosphärischen Elektrizität nach **Exner**, Elektroskope mit isolierter Isolation aus Bernstein, Natriumtrocknung und Einrichtung zum parallaxenfreien Ablesen (D.R.G.M.). Apparate zur Messung der Elektrizitätszerstreuung in der Luft. Zamboni'sche Säulen. Hochspannungs-Trockensäulen (D.R.G.M.). Instrumentarien zur Bestimmung der Radioaktivität von Luft- und Bodenproben. Quadrantenelektrometer. Aktinometer (Neuinstruktion). Wasserstrahlduplikatoren nach **Elster** und **Geitel**. Hochspannungselektroskope (**Braun**'sches Prinzip) mit isolierter Isolation und Natriumtrocknung nach **Elster** und **Geitel**. Transportable Elektrometer-Aspirationsapparate nach **Ebert** nebst Zusatzkondensatoren zur Bestimmung der Ionengeschwindigkeiten und des elektrischen Leitvermögens der Luft nach der Methode **Mache**. Kondensatoren nach **Harms** zur Bestimmung der Kapazitäten von Elektrometern.



Julius Peters, Berlin NW. 21, Thurmstr. 4.

Polarisations-Apparate

in allen Konstruktionen für wissenschaftl. u. technischen Bedarf.

Neu! *Neu!*

Calorimeter

nach **Berthelot-Mahler**, verbessert nach **Dr. Krecker** (gesetzlich geschützt).

Alt, Eberhardt & Jäger, Ilmenau i. Th.

Eigene Hohlglashütte, Lampenbläsereien, Glasschleifereien, Holzwarenfabrik, Thermometerfabriken, Präzis.-mechanische Werkstatt, Klempnerei, Schriftflaschenmalerei und Emaillieranstalt.

Glasapparate, Instrumente und Utensilien für wissenschaftlichen Gebrauch und in jeder Ausführung. Hohlglas aller Art.
Einrichtung für Laboratorien an Lehranstalten, Universitäten usw.
Elektrolytische Apparate für Demonstrations- und praktischen Gebrauch.
Elektrische Röhren jeder Art, auch nach besonderen Angaben. Dewargefäße. Apparate für Pflanzenphysiologie.
Standgefäße aller Art für Präparate usw.

Chemische Thermometer, tief- u. hochgradig (bis 550° C.), Ia. fein geeichelt, a. widerstandsfähigem, weißbelegtem Glase, gut ablesbar.
Thermometer aller Art und für jeden Zweck.

Glasgefäße aus Spiegelglas für mikroskopischen, spektralanalytischen und speziellen Gebrauch, widerstandsfähig gegen Wasser, Alkohol und Säuren.

Gewissenhafte Ausführung. Nachprüfung in eigenen Laboratorien.

400 Arbeiter.

Glasapparate, Glaskörper, Glasplatten usw. nach besonderen Angaben.

GEORG WESTPHAL,
Celle (Hannover).
Mechanisches Institut
(gegründet 1860).

Wagen und Gewichte für wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke

in vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen.

Wegelin & Hübner, A.-G., Halle (Saale)
Maschinenfabrik und Eisengießerei

liefern in vorzüglichster Ausführung:

Gestelle für den Halbring-Elektromagnet
nach Dubois, konstruiert von **Professor Dr. Dorn** in **Halle**,

auf fahrbarem Eichenholztisch.

Ermöglichen feine Einstellung horizontal u. vertikal, sowie Drehung des Magneten um eine Vertikalachse.

Besonders zweckmäßig für magneto-optische Beobachtungen.

Weiter: **Filterpressen, Extraktions-Apparate, hydraulische Pressen** und **Eismaschinen** für **Laboratorien.**

Offerten auf gefl. Anfrage.

Man verlange gratis und franko das

Spezialpreisverzeichnis über

Selen-Zellen und Apparate, System Ruhmer

von

Ruhmer's Physikalischem Laboratorium. Berlin S.W. 48.

D.R.P. 136094, 142871, 146282, 147113, 149858.
D.R.G.M. 161034, 169259, 195160, 201140.

Für die Leistung der Selen-Zellen, System Ruhmer, ist wohl die Tatsache am bezeichnendsten, daß es mit Hilfe derselben gelang, eine photophonische Übertragung über eine Entfernung von *15 km* herbeizuführen, ein bisher mittelst Zellen anderen Systems auch nicht nur annähernd erreichtes Resultat.

Ein neuer Erfolg! Herr Prof. Dr. A. Korn-München benutzte für seine neuesten erfolgreichen elektrischen beruptotographischen Versuche über *800 km*, unter Mitbenutzung der Leitung: München-Nürnberg-München Selenzellen System Ruhmer, ein weiterer schlagender Beweis für deren unübertroffene Güte.

MEISER & MERTIG,

Dresden-N. e.

Werkstätten
für Präzisionsmechanik.

Physikalische Apparate
jeder Art
in praktischer, solider und eleganter Ausführung.

Funkeninduktoren.
Hochspannungsapparate.
Apparate für drahtlose Telegraphie.
Röntgenapparate.
Chemische Geräte.

Viele Empfehlungen und Anerkennungen.
Neue Preisliste kostenlos.

STRASSER & ROHDE,

Glashütte i. S.

Werkstätten f. Präzisionsuhrmacherei und Feinmechanik. Gegründet 1875.
Weltausstellung Paris 1900 Goldene Medaille.
Deutsche Städteausstellung Dresden 1903 I. Preis.

Spezialität: **„Präzisionspendeluhren.**

Ausführung von **Uhrwerken u. Apparaten** für wissenschaftliche und technische Zwecke.
Mikrometertaster $^1/_{20}$—$^1/_{200}$ mm direkt. Ablesg.

Max Stuhl, Berlin.

Glastechnische Werkstätte

jetzt

130 Friedrichstrasse 130

(früher Philippstr. 22).

Präcisions-Reisszeuge

Astronomische Uhren,
Compensationspendel.

Clemens Riefler
Fabrik mathemat. Instrumente
Nesselwang u. München.
Gegründet 1843.

Grand Prix: Paris 1900 St. Louis 1904

Illustrirte Preislisten gratis.

Ferdinand Ernecke

Mechanische Präzisions-Werkstätten

Hoflieferant Sr. Majestät des Deutschen Kaisers.

öniggrätzerstr. 112. Berlin SW., Königgrätzerstr. 112.

Vom 1. Oktober 1905 ab im eigenen Fabrik-Neubau:
Berlin-Tempelhof, Ringbahnstraße 4.

Einrichtungen vollständiger physikalischer und chemischer Kabinette und Laboratorien.

Kostenanschläge auf Wunsch.

Physikalische Apparate.

Projektions-Apparate.

Neu!

Differential- und Doppel-Thermoskop nach Kolbe.

Universal-Schul-Projektions-Apparat Type „NOR".

Langjährige Spezialität: Starkstromschalttafeln u. fahrbare Schalttische für Stromstärke und Spannungsregulierung.

Elektr.-Gesellschaft Gebr. Rohstrat, Göttingen

fabriziert als Spezialität:

Laboratorium-Widerstände und Meßapparate.

Widerstände für Projektionslampen, Widerstände für Theaterbeleuchtung, Graphit- und Glimmer-Widerstände, Schiefer- und Porzellan-Widerstände

in den verschiedensten Ausführungen für alle Zwecke.

Tausende im Gebrauch.

Man verlange Preisliste und Spezialofferte.

F. Sartorius, Göttingen.

Mechanische Werkstätten zu Göttingen und Rauschem

Waagen und Gewichte

für wissenschaftliche, chemische und technische Zweck

Specialität:

Analysenwaagen

nur eigener bewährtester Construction.

Man verlange ausdrücklich Original-Sartorius-Waagen, d ahmungen in den Handel gebracht werden.

Sartorius' neuer Wärmeka

zum Brüten von Bacillen und zum E mikroskopischer Präparate in Par beliebiges Heizmaterial, unabhän Gasleitung, mit vielfach prämiirter regulirung.

Patentirt in Deutschland, En Belgien, Oesterreich-Ungarn

Auf allen beschickten Ausste prämiirt, zuletzt Weltausstellung Diplom d'honneur und Preis 500 I beste Construction in Feinwaager

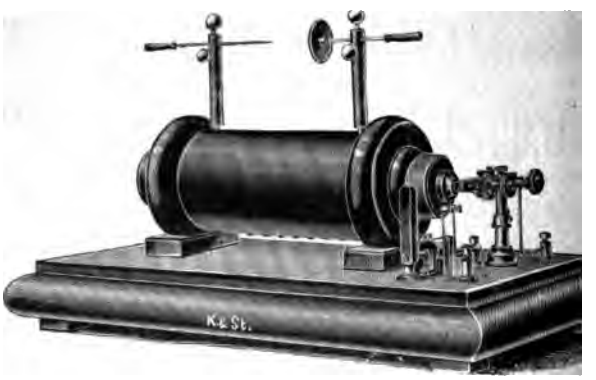
Kataloge in 3 Sprachen gratis und fr

Vertreter in allen Ländern

KRÖPLIN & STRECKER, G. m.

Hamburg-Altona, am neuen Pferdemar

bauen als Spezialität: Funkeninduktor



ferner: **Demonstrationsapparate für Universitäten und Schu Tesla-Apparate. Röntgen-Apparate. Apparate nach Hertz. Lodge un**

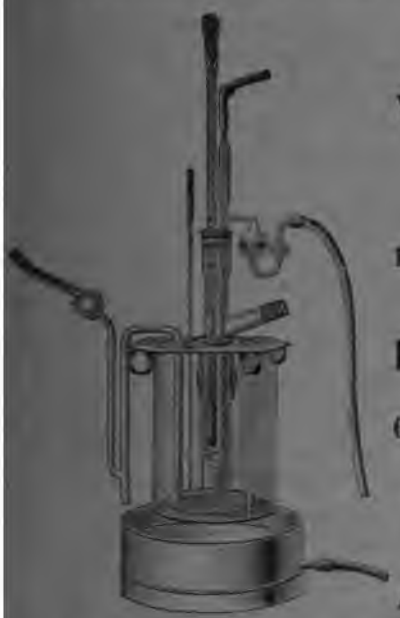
Stationen für Funken-Telegraphie.

Meisinger [illegible] Elektrotechnische Artikel für Industrie un [illegible]

Ausarbeitung und Fabrikation von Neuheiten.

A. Haak, Jena.

Glastechnische Werkstätten.



Thermometer
für
Wissenschaft und Technik,
von −200 bis +575°.

Barometer
mit constantem Nullpunkt,
eigene Construction.

Elektrische Apparate u. Röhren
nach
Geissler, Crookes, Hittorff, Röntgen, Pulnj, Hertz, Lenard.

Volumetrische Messinstrumente.

Illustrirte Preislisten zu Diensten.

J. Robert Voss,
Mechaniker,
Berlin N.O. 18, Pallisadenstr. 20.

Specialität:
Influenz-Elektrisir-Maschinen
aller Systeme
(auch die dazu gehörigen Nebenapparate)
und
Metall-Spiral-Hygrometer
in allen Ausführungen.

SIEMENS & HALSKE A.-G.

Wernerwerk, Berlin-Westend,

früher Berliner Werk, Berlin SW., Markgrafenstr. 94.

Präzisions-Wattmeter, -Voltmeter und -Amperemeter für Wechselstrom. Meßeinrichtungen zur Bestimmung der Induktionskonstanten und des Energieverlustes von Wechselstromapparaten. Präzisionsnormale der Selbstinduktion. Zeiger-, Spiegel- und Panzergalvanometer. Meßbrücken, Kompensationsapparate, Zweigwiderstände, Dekadenwiderstände, Kondensatoren.

Unger & Hoffmann, Aktien-Gesellschaft.

Gegründet 1878 **DRESDEN-A. 16** Gegründet 1878

Projektionsapparate

für wissenschaftliche Zwecke, für Schulen, Lehranstalten, Vereine etc.

Sämtl. Gebrauchsartikel für Projektion.

Alle Lichtquellen. Laterndiapositive in reichster Auswahl.

Preislisten und technische Auskunft jederzeit zu Diensten.

Induktoren und Funkentransformatoren

D. R.-P. System Klingelfuss

von bisher **unerreichter Leistungsfähigkeit und Dauerhaftigkeit, von 10—150 cm Funkenlänge.** Wir bauen die Induktoren für **langsame, mittlere und schnelle Eigenschwingungen** entsprechend der Formel $\tau = 2\pi\sqrt{CL}$. Besonders **leistungsfähige Induktoren von 10 cm Funkenlänge** an, zum Laden von **Kondensatoren.**

Universal-Induktoren für physikalische Institute.

Neu! **Mechanischer Unterbrecher von hervorragender Leistungsfähigkeit.**

Fr. Klingelfuss & Co., Basel (Schweiz)

Lizenzinhaber für Frankreich **J. Carpentier, Paris.**

Illustrierte Preisliste auf Wunsch zu Diensten.

HANS BOAS B BERLIN O.

Elektrotechnische Fabrik — Krautstraße 52

Quecksilber-strahl-Unterbrecher

Neueste vollkommenste Bauart

Neueste vollkommenste Bauart

E. DUCRETET

PARIS — 75, rue Claude-Bernard — PARIS.

Grands-Prix Expositions Universelles { Paris 1889 — Anvers 1894 / Bruxelles 1897 — Paris 1900

Cabinets de physique complets.

Appareils de Mesures électriques.

Télégraphie sans fil Popoff-Ducretet garantie pour les grandes distances. **Téléphone haut-parleur R. Gaillard**, type 1903, R. G. et E. D. Matériels complets Rayons X Röntgen, et courants de haute fréquence.

Phototheodolites de M. le Colonel Laussedat.

Pile primaire du Dr. A. Vincent.

ARTHUR PFEIFFER,

Wetzlar O.

Werkstätten für Präzisionsmechanik und -Optik.

—— Gegründet 1890. ——

Alleinvertrieb und Alleinberechtigung zur Fabrikation der

Patent-Geryk-Öl-Luftpumpen

in Deutschland.

Komplette Pumpeinrichtung für Hand- und Motorbetrieb ($^1/_8$ P.S.).

Durch Patente und Gebrauchsmuster geschützt.

Jederzeit, ohne Vorbereitung, zum Gebrauch fertig.

Die Geryk-Pumpe ist die denkbar **einfachste** und **betriebssicherste** Konstruktion aller Flüssigkeitspumpen und giebt **nach Jahren** noch die **unverminderte** Leistung, wie sie von keiner ähnlichen Konstruktion erreicht wird.

Interferenzspektroskop n. Lummer-Gehrcke geliefert an die Physikal.-tech. Reichsanstalt.

Neue optische Spezialinstrumente

empfehlen

Franz Schmidt & Haensch, Berlin S. 42,

Prinzessinnenstraße 16.

Preislisten kostenlos.

Universal-Induktorium

nach Wydts

Beschreibung und Kostenanschlag
wird auf Wunsch zugesandt.

ED. LIESEGANG

Düsseldorf-Unterbilk.

Spezialfabrik für Projektionsapparate
und Funkeninduktoren.

Verlag von **Johann Ambrosius Barth** in **Leipzig.**

CHRISTIANSEN, C., Elemente der theoretischen Physik. Deutsch herausgegeben von Joh. Müller. Mit einem Vorwort von Prof. Dr. E. Wiedemann. Zweite verbesserte und erweiterte Auflage. 8°. VIII, 532 S. mit 160 Figuren. 1903.
Mark 10.—; geb. Mark 11.—

Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterricht: Das Buch entwickelt auf beschränktem Raume die wichtigste Lehre der theoretischen Physik soweit, daß nach der Durcharbeitung der Student Originalarbeiten, die nicht allzu eingehende Fragen betreffen, verstehen kann. Es ist sehr geschickt abgefaßt und giebt einen vortrefflichen Überblick über die theoretische Physik.

Zeitschr. f. phys. Chemie: Eine gewisse Übung in der Handhabung mathematischer Methoden ist eine dringende Notwendigkeit, und die Erwerbung derselben an dem von der Physik so lange und erfolgreich behandelten Material muß als der beste Weg bezeichnet werden, der zum Ziele führt. Und gerade für diesen Zweck scheint dem Ref. der Inhalt und Umfang des vorliegenden Buches recht gut geeignet, so daß es wohl empfohlen werden kann.

EBERT, H., Magnetische Kraftfelder. Die Erscheinungen des Magnetismus, Elektromagnetismus und der Induktion dargestellt auf Grund des Kraftlinien-Begriffes. Zweite, vollkommen neu bearbeitete Auflage. 8°. XII, 415 S. 1905. Mit 167 Abbildungen im Text. Mark 7.—, geb. Mark 8.—

Zeitschr. f. d. phys. u. chem. Unterr.: Völlig überflüssig wäre es, die Fachgenossen auf den hervorragenden Wert des vorliegenden Werkes noch besonders hinzuweisen. Ist es doch die beste wissenschaftliche Rüstkammer für die Entscheidung der jetzt im Vordergrunde stehenden methodischen Frage, wie und in welchem Umfang der Kraftlinienbegriff in dem physikalischen Unterricht der verschiedenen höheren Lehranstalten zu verwerten sei.

Zeitschr. f. Mathem. u. Physik: Es bedarf wohl kaum des Hinweises, daß sich ein solches Buch sehr rasch in dem Unterricht über Experimentalphysik einbürgern wird, um die neue Generation nicht zu sehr mit dem leidigen Übergangsstadium von der alten zur neuen Theorie zu belästigen.

Präzisions-Waagen verschiedener Construction
Preisliste gratis und franco. Reklamationen nach 1 Jahr gütl. Austausch.

Kurzarmige Analysen-Probir-Waagen
eigener patentirter Construction

Verlag von **Joh. Ambr. Barth** in **Leipzig.**

LODGE, Oliver J., Neueste Anschauungen über Elektrizität. Übersetzt von Anna von Helmholtz und Estelle du Bois-Reymond. Herausg. durch Richard Wachsmuth. 8°. XV, 539 S. mit vielen Fig. 1896.
Mark 10.—; geb. Mark 11.—

Naturw. Rundschau: Es gibt wenig Bücher, welche in so origineller Weise abgefaßt sind, wie das oben genannte.

Naturw. Revue: Die schwierigen Anschauungen, die zu eigentümlich stofflicher Natur der Elektrizität verbunden mit stattfindender Wellenbewegung führen, werden hier klar und gut begreiflich vorgetragen und jeder, der darüber Aufklärung wünscht, wird sich mit größtem Interesse in das Buch vertiefen.

Dr. Steeg & Reuter,

Optisches Institut,

Homburg v. d. Höhe.

Specialität:

Apparate und Präparate
zur Polarisation, Interferenz, Beugung, Fluorescenz, Phosphorescenz des Lichts.

Orientirte Schliffe
von Mineralien und künstl. Krystallen.

Präparate
aus Kalkspath, Quarz, Steinsalz, Gyps und Glimmer.

Spectral-Apparate, Glasprismen und Linsen aller Art. — Röntgenschirme.

Verlag von **Johann Ambrosius Barth** in Leipzig.

WAALS, J. D. van der, Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. 2 Teile. Gr. 8°. 1899—1900.

M. 9.—; geb. M. 11.—

I. Teil: Zweite, verb. Auflage. [VIII, 182 S. mit 2 Tafeln.] M. 4.—; geb. M. 5.—

II. Teil: Binäre Gemische. gr. 8°. [192 S. mit 23 Figuren im Text.] M. 5.—; geb. M. 6.—

Fortschritte der Physik: Das bekannte Werk ist für die Theorie der Aggregatzustände seit dem Erscheinen der ersten Arbeiten von größter Wichtigkeit geworden und liegt der Erklärung der neueren Forschungen über kritischen Druck, kritische Temperatur und kritische Dichte zu Grunde.

Zeitschrift für physikal. Chemie: Die Forschungen des Verfassers enthalten schon jetzt so reiche Früchte, daß sie ebenso wie seinerzeit die erste Auflage der „Kontinuität" einen erheblichen Einfluß auf den Fortschritt der Wissenschaft in diesem wichtigen und mannigfaltigen Gebiete ausüben werden.

LORENTZ, H. A., Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung und der Anfangsgründe der analytischen Geometrie. Mit besonderer Berücksichtigung der Studierenden der Naturwissenschaften. Unter Mitwirkung des Verfassers übersetzt von Prof. Dr. G. C. Schmidt. gr. 8°. [VIII, 476 S. mit 118 Figuren.] 1900. M. 10.—; geb. M. 11.—

Naturw. Rundschau: Wir wiederholen zum Schlusse unsere Meinung: das Buch ist zur ersten Einführung in die Infinitesimalrechnung vortrefflich geeignet und verdient wegen der heuristischen Methode auch die Beachtung der Hochschullehrer.

Elektrotechn. Zeitschrift: Das Buch eignet sich recht gut zum Selbststudium und kann Physikern und Technikern bestens empfohlen werden.

Dr. H. Geissler Nachf. Franz Müller,

Bonn a. Rhein.

Wissenschaftliche Glasapparate und Präcisionsinstrumente.

Specialität:

Elektrische Röhren nach *Geissler, Crookes, Puluj, Hittorff, Arons, Lecher etc.* — **Spectralröhren** (Argon- u. Helium-Röhren). **Röntgen-Röhren.** — **Braun'sche Kathodenstrahlröhren.** **Tesla-Röhren.** — **Luftpumpen** nach *Geissler* und *Töpler-Hagen.* Rowland's Diffractionsgitter und Photogramme. **Feine Thermometer.**

Kataloge auf Verlangen.

Keiser & Schmidt

Berlin N., Johannisstr. 20.

Neues hochempfindliches Spiegelgalvanometer, Präzisionswiderstände; Meſsbrücken, Kompensationsapparate,

Präzisions-Ampère- und Voltmeter, D.R.P., für Laboratorien u. Schalttafeln,

Galvanometer mit Fadenaufhängung.

Funkeninduktoren, Kondensatoren, Spiegelgalvanometer,

Thermosäulen nach Prof. Dr. Rubens,

Pyrometer für Temperaturen bis 600, 1600 bezw. 4000° C., –

Galvanische Elemente.

PAUL BUNGE

HAMBURG, Ottostrasse 13.

Nur erste Preise auf sämmtlichen beschickten Ausstellungen.

Bruxelles 1897 — Diplome d'honneur und Extra-Ehrenpreis von Fr. 500.—. Weltausstellung Paris 1900 — Grand Prix. Weltausstellung St. Louis — Grand Prix.

Mechanisches Institut,

gegründet 1866.

Specialität:

Physikalische und analytische Waagen

in garantirt vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen.

Schnellschwingende

Waagen für Chemiker.

Preislisten

in Deutsch, Französisch und Englisch kostenfrei.

MAX KOHL, Chemnitz i. S

Werkstätte für Präzisionsmechanik,

liefert als langjährige Spezialität:

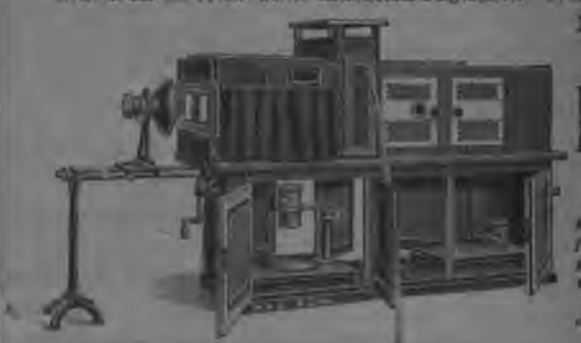
Physikalische und chemische Einrichtungsgegenstände für Schulen, wie z. B. **montiertische** n. Prof. Dr. Weinhold u. Prof. Arendt, **Fensterverdunkelung**, **Lichtverdunkelungen** für Elektromotor- u. Gasbetrieb, **Abzugnischen** mit Gas- [illegible] **Wandtafelgestelle, Projektionsrollschirm** mit oder ohne Elektro[illegible]

Vollständige Einrichtungen von physikalischen und chemischen Aud[illegible]

in gediegener, zweckmäßiger Ausführung.

Derartige komplette Einrichtungen wurden jetzt u. a. für das I. Chemische Institut der [illegible] Berlin, Hofmann-Haus Berlin, Laborat. f. angew. Chemie der Universität Leipzig, Phys. [illegible] Universität Leipzig, Ecole d. Mines du Hainaut, Mons (Belgien), Kommerzschule Rich[illegible] Technolog. Institut Tomsk (Sibirien), höhere Masch.-Ingenieurschule Stettin u. v. a. m. g[illegible]

Im Auftrage des Reichs-Kommissars habe ich den Hörsaal der Deutschen Unterrichts- [illegible] St. Louis für das Preuß. Kultus-Ministerium ausgestattet. Prämiert mit dem Gra[illegible]



Neu!

Kohl[illegible]

Megadia[illegible]

(gesetzlich ge[illegible]

Apparat zur Pr[illegible] im auffallenden [illegible] fallenden Licht, a[illegible] projektion, zur [illegible] mikroskop. Prüf[illegible] Polarisation, S[illegible] analyse, Interfe[illegible] Beugung des [illegible]

Vollkommenster Apparat der Gegenwart. ✻ Man verlange Spezial-Pro[illegible]

AX KOHL, Chemnitz i. S.

Arbeits-(Praktikanten-)Tische

in allen möglichen Ausführungen,

ganz den jeweiligen örtlichen Verhältnissen angepaßt.

rimentier-Schalttafeln

...en mit Laboratorien, als Wandtableau und in Form fahrbarer Tische ausgeführt, gestatten die Verwendung des Stromes städtischer Centralen bis 110, 180, 220 Volt und 20 oder 30 Amp. für alle im Experimentalunterricht vorkommende Arbeiten.

Die Schalttafeln sind für kleine und große Stromstärken bei beliebigen Spannungen von 0,3 bis 110 resp. 220 Volt zu verwenden. Höhere Spannungen als wie eingestellt, treten auch bei Stromunterbrechung nicht auf. — Es ist damit also einem wirklichen, lang gefühlten Bedürfnis abgeholfen.

1a. Referenzen. ***Man verlange Spezial-Prospekt!***

D. D. Thermoskope nach Kolbe

in neuester, verbesserter Ausführung.

Neu! Öl-Luftpumpen Neu!

mit Teleskophalben, System Kohl, D.R.P.

Die Pumpe verdünnt bis auf 0,0005 mm und ***verspritzt während der Pumpens kein Öl! Sie eignet sich vorzüglich zum Auspumpen von Röntgen-Röhren.***

Man verlange Spezial-Prospekt!

Neu! Spinthariskope Neu!

mit Phosphoreszenzschirm und einer kleinen Menge Radiumbromid auf beweglichem Zeiger, um d. außerordentlichen radioaktiven Eigenschaften des Radiums zu zeigen.

Preis M. 12.— u. 28.—.

Radiumbromid

von überraschender Wirkung; chemisch rein.

Preis auf Anfrage.

Weltausstellung St. Louis 1904: Höchste Auszeichnung

Grand Prix und Goldene Medaille,

...r Sonderausstellung des Kgl. Preuss. Unterrichtsministeriums in Berlin für die im ...Regierung ausgestellte Einrichtung eines physikalischen Hörsaales, letztere in der ...chen Unterrichtsausstellung, Abteilung: wissenschaftliche Instrumente.

...der Ausstellung der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, Düsseldorf 1898.

...em Medaillen Leipzig 1897, Weltausstellung Paris 1900, Aussig 1902, Athen 1904.

...ärztlichen *Kostenanschlägen, Beschreibungen, Referenzen usw. gratis und franko.*

E. Leybold's Nachfolger, Cöln

Neuer episkopischer Ansatz zu unserem Universal-Projektionsapparat

D.R.G.M.

ermöglicht auf einfachste Weise die Projektion von liegenden oder aufrechtstehenden undurchsichtigen Gegenständen, Zeichnungen, Präparaten und dergl.

Durch diesen neuen Zusatzapparat ist unser

Universal-Projektionsapparat

so weit vervollständigt, daß er sämtliche Vorlesungsversuche bei mäßigen Anschaffungskosten ermöglicht.

Unser Universal-Projektionsapparat ermöglicht die Projektion von Glasbildern, chemischen und physikalischen Versuchen, undurchsichtigen Gegenständen, mikroskopischen Präparaten, und dient ferner zu Versuchen über Spektralanalyse, Interferenz, Beugung, Polarisation und Doppelbrechung durch einfachen Auswechsels von Ansätzen ohne Zuhilfenahme einer optischen Bank.

Diesen Universal-Projektionsapparat haben wir in den letzten 3 Jahren an über 100 Institute geliefert. Zahlreiche Anerkennungen.

Universal-Stativ für Projektionsapparate mit Verlängerungsplatten. Dieselben können nach Wahl an der oberen oder unteren Mittelplatte des Stativs befestigt werden (siehe Figur).

Illustrierte Sonderliste über Projektionsapparate wird auf Wunsch zugesandt.

Alleinige Inseratenannahme durch: **Max Gelsdorf, Leipzig-Gohlis, Bismarckstr. 8.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

№ 8.

ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 17. HEFT 3.

DER GANZEN REIHE 322. BANDES 3. HEFT.

KURATORIUM:

'. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

:R DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG, 1905.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
ROSSPLATZ 17.

en auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von der n und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 15 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 45 M.

(Ausgegeben am 18. Juli 1905.)

Inhalt.

		Seite
1.	**August Becker.** Messungen an Kathodenstrahlen. (Hierzu Taf. IV, Figg. 1—10.)	381
2.	**G. Bakker.** Zur Theorie der Kapillarschicht	471
3.	**L. Hermann.** Über die Effekte gewisser Kombinationen von Kapazitäten und Selbstinduktionen	501
4.	**T. Retschinsky.** Über die Wiedervereinigung der Ionen in Luft	515
5.	**A. Einstein.** Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen	549
6.	**R. Walter.** Über das Röntgensche Absorptionsgesetz und seine Erklärung	561
7.	**Karl L. Schaefer.** Über die Erzeugung physikalischer Kombinationstöne mittels des Stentortelephons	572
8.	**G. Bakker.** Antwort an H. Hulshof	584

Manuskripte sind an den Herausgeber, **Professor Dr. P. Drude**, zu senden. Seine Adresse ist **Berlin N.W. 7**, Neue Wilhelmstr. 16.

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren darin möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl anzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

1905. № 8.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 17.

1. *Messungen an Kathodenstrahlen; von August Becker.*

(Hierzu Taf. IV, Figg. 1—10.)

Die in der vorliegenden Arbeit mitzuteilenden Messungen an Kathodenstrahlen sind unter Zugrundelegung möglichst reiner Versuchsbedingungen mit Benutzung aller heute vorhandenen Kenntnis ausgeführt und erheben daher Anspruch auf einen Grad der Genauigkeit, der die von den meisten vorhergehenden Untersuchungen beanspruchte und erreichte wesentlich übertrifft und deshalb gestattet, an die Ergebnisse Schlüsse mit mehr Sicherheit zu knüpfen, als früher möglich war. Dies trifft besonders zu auf die unter 2. und 3. genannten Fälle und ist aus der folgenden Einleitung näher ersichtlich.[1]) Die Messungen beziehen sich auf

1. ε/μ und die Geschwindigkeit der Strahlen,
2. die Absorption in festen Körpern,
3. die Absorption in Gasen,
4. die Reflexion und sekundäre Emission fester Körper.

Einleitung.

ε/μ. Von grundlegender Bedeutung für unsere heute wohl allgemein anerkannten Vorstellungen vom Wesen der Kathodenstrahlen und damit erst den Sinn und die besondere Wichtigkeit der Größe ε/μ lehrend, waren wohl folgende Arbeiten:

1. Die bekannten Untersuchungen des Hrn. J. J. Thomson[2]), der zwar in gaserfülltem Raum, also unter nicht völlig geklärten Nebenumständen beobachtet hat, dessen Resultate aber doch infolge weitgehender Variation des Versuches zweifel-

1) Eine ausführliche Zusammenstellung der Ergebnisse findet sich auch am Schluß eines jeden Abschnittes: Nr. 12, 40—45 u. 51—54.

2) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) 44. p. 293. 1897.

los wohl begründet erscheinen. Seine Zahlenwerte für ε/μ sind $0{,}67—0{,}91 \times 10^7$ und $1{,}0—2{,}5 \times 10^7$ C.G.S.

2. Möglichste Reinheit der Versuchsbedingungen — äußerstes Vakuum — erstrebte die kurz darauf veröffentlichte Untersuchung von Hrn. Lenard[1]), nach welcher $\varepsilon/\mu = 0{,}632—0{,}649 \times 10^7$ ist. Hr. Wien[2]) gibt, unter ganz ähnlichen Versuchsbedingungen arbeitend, 2×10^7 an, aber ohne eingehende Messungen mitzuteilen. Unter ganz anderen Umständen — Erzeugung der Kathodenstrahlen durch ultraviolettes Licht — fand Hr. Lenard[3]) $1{,}15 \times 10^7$, Hr. J. J. Thomson[4]) $0{,}58—0{,}85 \times 10^7$.

3. wären noch die Arbeiten von Hrn. Kaufmann[5]) zu nennen, wobei allerdings nicht behauptet werden kann, daß aus denselben ersichtlich wäre, warum sie den Arbeiten von Hrn. Schuster[6]) vorzuziehen wären, welche nach derselben Methode zu völlig anderen Resultaten führten. Hr. Kaufmann findet $1{,}77$ und $1{,}86 \times 10^7$, Hr. Schuster $0{,}1 \times 10^7$, später in $0{,}36 \times 10^7$ korrigiert. Die an 1. und 2. gewonnene Erkenntnis weist allerdings darauf hin, daß dem Kaufmannschen Wert der Vorzug zu geben sei, wozu noch kommt, daß die seiner Rechnung zugrunde gelegten Voraussetzungen nach der späteren Erfahrung sehr wohl berechtigt erscheinen.

4. Den Versuch, aus der direkten Messung der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen ε/μ abzuleiten, macht Hr. Wiechert[7]) und gelangt zu dem Ergebnis, daß $1{,}01$ und $1{,}55 \times 10^7$ mögliche, dagegen $0{,}87$ und $1{,}84 \times 10^7$ kaum mögliche Werte wären.

Nachdem durch diese Versuche die Grundlagen als sichergestellt gelten konnten, entstand von selbst die Aufgabe, unter

1) P. Lenard, Wied. Ann. **51.** p. 225. 1894; **52.** p. 23. 1894; **64.** p. 279. 1898.

2) W. Wien, Verh. Phys. Ges. **16.** p. 165. 1897; Wied. Ann. **65.** p. 440. 1898.

3) P. Lenard, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **108.** Okt. 1899; Ann. d. Phys. **2.** p. 359. 1900.

4) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **48.** p. 547. 1899.

5) W. Kaufmann, Wied. Ann. **62.** p. 597. 1897; **65.** p. 431. 1898.

6) A. Schuster, Proc. Roy. Soc. **47.** p. 526. 1890; Wied. Ann. **65.** p. 431. 1898.

7) E. Wiechert, Wied. Ann. **69.** p. 739. 1899.

Benutzung des nun Bekannten mit feineren Mitteln an die exakte Bestimmung von e/μ zu schreiten.

Nach bestimmter Methode hat auf diese Weise zuerst Hr. Simon[1]) exakte Messungen angestellt und aus der Konstanz des zu $1{,}865 \times 10^7$ gefundenen Wertes auf die Unabhängigkeit desselben vom Entladungspotential geschlossen. Damit war allerdings noch nicht erwiesen, daß die an der Kathode gemessene Spannung tatsächlich der Größe $\mu/e \cdot v^2/2$ gleich und nicht nur proportional gesetzt werden darf.

Deshalb hat Hr. Seitz[2]) mit ein und demselben Apparat Messungen nach drei verschiedenen Methoden angestellt und als Resultate gefunden, daß nicht nur Proportionalität sondern völlige Gleichheit der obigen beiden Ausdrücke bestehe, daß also die für die Geschwindigkeitserteilung an die Quanten maßgebende Spannung mit der an der Kathode gemessenen identisch ist.

Danach schien die Frage nach dem wahren Wert von e/μ, die sich beim Überblicken aller vorgenannten Resultate und ihrer großen Schwankungen aufdrängt, zugunsten des Wertes $1{,}865 \times 10^7$ erledigt, wenn nicht Hr. Seitz auf Störungen hinweisen müßte, die in seinen Beobachtungen im gaserfüllten Raum auftreten, und deren völlige Beseitigung oder Elimination in Frage zu stellen wäre.

Ich fand es deshalb für wichtig, eine nochmalige exakte Bestimmung von e/μ unter reinen Versuchsbedingungen — im völligen Vakuum — vorzunehmen nach einer Methode, die von der Kenntnis des Kathodenpotentials unabhängig ist. Es ergab sich $e/\mu = 1{,}747 \times 10^7$ C.G.S. für $v = 1{,}11 \times 10^{10}$ cm/sec, für geringere Geschwindigkeiten $1{,}847 \times 10^7$. Die Übereinstimmung dieses neuen Resultates mit den oben genannten dürfte jetzt zweifellos den Schluß gestatten, daß die erste Dezimale der gesuchten Größe 1,8.. definitiv als sichergestellt zu betrachten ist.

Absorption. Seit zum erstenmal durch Hertz[3]) in den Metallen Körper bekannt wurden, die für die Kathodenstrahlen durchlässig sind, ist der Durchgang dieser Strahlen durch feste und gasförmige Medien und die damit verbundene Ab-

1) S. Simon, Wied. Ann. 69. p. 589. 1899.
2) W. Seitz, Ann. d. Phys. 8. p. 233. 1902.
3) H. Hertz, Wied. Ann. 45. p. 28. 1892.

sorption mehrfach Gegenstand eingehender Untersuchungen von Hrn. Lenard[1]) gewesen, deren Ergebnisse eine wesentliche Förderung unserer Kenntnisse vom Wesen der Kathodenstrahlen boten, und unsere gewohnten Anschauungen über die Konstitution der Materie in gewisser Richtung modifizierten, gleichzeitig aber auch sehen ließen, daß noch exaktere Versuche über die Absorption nötig wären, um in dieser Richtung eine Grundlage für weitere Schritte zu gewinnen. Die Deutung des Lenardschen Massengesetzes, nach welchem bei größeren Geschwindigkeiten Absorptionsvermögen und Dichte einander proportional sind ohne Rücksicht auf Aggregatzustand und chemische Beschaffenheit, ist vollkommen durchsichtig geworden durch die Annahme, daß die verschiedenen Atome aller Materie aufgebaut seien aus einerlei Bestandteilen in verschiedener Zahl, den sogenannten Dynamiden, von denen die einfachste Vorstellung die eines elektrischen Doppelpunktes von gewissem Moment wäre. Nun hat schon Hr. Lenard gezeigt, daß das Massengesetz nur angenähert, nicht exakt gilt, so daß den Dynamiden verschiedener Atomgattungen geringe spezifische Verschiedenheiten zuzuschreiben sind, die man in der Verschiedenheit der Momente suchen und durch möglichst genaue Bestimmung der Absorptionskonstanten der verschiedenen Substanzen experimentell ermitteln könnte. Eine solche Untersuchung, die einwandsfrei und mit der erforderlichen Genauigkeit alle für die Erscheinung der Absorption maßgebenden Verhältnisse klarlegt, erscheint nach einer neueren Arbeit von Hrn. Lenard[2]) um so aussichtsvoller, als danach zu vermuten ist, daß wir uns der Möglichkeit nähern werden, die Verschiedenheit der einzelnen Stoffe sowohl in ihrem elektrischen als auch in ihrem chemischen Verhalten auf ihre spezifischen Momente zurückzuführen.

Obwohl sich nun schon vor einigen Jahren Hr. Seitz[3]) die Feststellung der Abweichungen vom Gesetz der Massenproportionalität zur Aufgabe gemacht hatte, sind wir doch dem oben bezeichneten Ziele nicht näher gekommen, einerseits weil der Verf. sich nur auf Metalle beschränkte und anderer-

1) P. Lenard, Wied. Ann. **51**. p. 225. 1894; **56**. p. 255. 1895.
2) P. Lenard, Ann. d. Phys. **12**. p. 714. 1903.
3) W. Seitz, Ann. d. Phys. **6**. p. 1. 1901.

seits, weil auch die für die Metalle gefundenen Resultate — von der Abhängigkeit der Absorptionsgröße von der Blättchendicke vorerst abgesehen — nur eine Wiederholung schon von Hrn. Lenard ausgesprochener Tatsachen bedeuten. Ebensowenig bieten einige von Hrn. Leithäuser[1]) ermittelte Durchlässigkeiten von Aluminiumblättchen, worauf in (40) noch näher eingegangen ist, Wichtiges für den vorliegenden Fall.

Aus diesem Grunde ist in der vorliegenden Arbeit das Problem erneut gestellt, und zwar ist versucht worden, nicht nur für feste Körper, sondern auch für Gase unter Zugrundelegung möglichst reiner Bedingungen das jedem Körper eigene Dynamidenmoment zu ermitteln und die sich daraus ergebenden Vorstellungen mit der übrigen Erfahrung zu verbinden.

Da die von Hrn. Lenard in seinen Arbeiten mit schnellen Kathodenstrahlen angewandte Methode der Absorptionsmessung mit Hilfe der Phosphoreszenz völlig einwandsfrei ist und zu Resultaten[2]) führte, die auch im Licht unserer neueren Erkenntnis von der Wirksamkeit der Kathodenstrahlen unverändert bestehen bleiben, so konnte eine neue Bestimmung der Absorptionsgrößen nur dann auf größere Genauigkeit Anspruch erheben, wenn an Stelle der Phosphoreszenzmethode die genauere elektrometrische gesetzt und bei völligem Abschirmen aller dabei möglichen Störungen auch eine Unabhängigkeit des Elektrometerganges von den unvermeidlichen Schwankungen der Anfangsintensität der Strahlen gewährleistet wurde. Das letztere ließ sich durch Anwendung einer sogenannten Kontrollelektrode erreichen, die jeweils einen kleinen und unter allen Umständen konstanten Bruchteil der Gesamtstrahlung auffing, der dann mit der an der Hauptelektrode freiwerdenden Elektrizitätsmenge zu vergleichen war.

Einwandsfreie Intensitätsmessungen der Kathodenstrahlen in *Gasen* von gewöhnlichem Druck sind bisher nur mit Phosphoreszenzschirmen ausgeführt worden, während man sich für elektrometrische Arbeiten auf stark verdünnte Gase beschränken mußte und trotzdem noch mit Fehlerquellen zu rechnen hatte.

1) G. E. Leithäuser, Ann. d. Phys. 15. p. 283. 1904.

2) Z. B. hatten Sekundärstrahlen keinen Einfluß auf das Resultat, da die Schwellengeschwindigkeit des benutzten Ketons erst bei etwa 4000 Volt liegt (Ann. d. Phys. 12. p. 469. 1903).

Demgegenüber habe ich mich im folgenden einer neuen, durch eine frühere Arbeit[1]) begründeten Methode bedient, welche in der Anwendung kleiner Paraffinkondensatoren besteht und die Untersuchung gestattet unabhängig von Leitfähigkeit im Gas oder sekundärer Strahlung.

An Resultaten ist kurz[2]) zu nennen, daß die für vier verchiedene Metalle ermittelten Absorptionskoeffizienten, welche sich unabhängig von dem zu ihrer Bestimmung benutzten Apparat erweisen, innerhalb eines ziemlich umfassenden Dickenbereiches völlig konstant sind und erst bei relativ großen Dicken um einen kleinen Betrag zunehmen. Hier befinden sich meine Beobachtungen im Widerspruch mit den Resultaten des Hrn. Seitz.[3]) Mit den aus einer Arbeit von Hrn. Leithäuser[4]) gezogenen Folgerungen, welche für Primärgeschwindigkeit bis gegen 17 000 Volt einen merklichen Geschwindigkeitsverlust beim Durchgang durch dünne Blättchen aussagen, der aber um so unmerklicher wird, je größer die Strahlgeschwindigkeit, sind meine Resultate als in Einklang zu betrachten. Die relativ zur Dichte der Metalle stärkste Absorption der Quanten zeigen Aluminium und Silber, während Kupfer um 20 Proz. und Gold um 15 Proz weniger absorbiert.

Bei Gasen habe ich das Verhältnis von Absorptionsvermögen und Druck als konstant gefunden, wie schon Hr. Lenard[5]) angegeben hat. Die neu und exakt konstatierten Abweichungen vom Massengesetz erscheinen für manche Gase sehr beträchtlich. Besonders große Absorption zeigt in dieser Hinsicht Wasserstoff und mit ihm alle Gase, deren Moleküle Wasserstoff enthalten, während auf der anderen Seite die einatomigen Gase Argon und Helium eine ausgesprochene geringe Absorption verraten und dadurch auf Vorhandensein relativ kleiner Dynamidenmomente d. h. schwacher Kraftfelder im Atom hinweisen. Dies legt die Annahme nahe, daß die bis jetzt unbekannten Kräfte, welche die Atome desselben oder

1) A. Becker, Ann. d. Phys. **13.** p. 394. 1903.

2) Eine ausführliche Zusammenstellung vgl. Nr. 40—45 u. Nr. 51—54.

3) W. Seitz, Ann. d. Phys. **6.** p. 1. 1901.

4) G. E. Leithäuser, Diss. Berlin 1903; Ann. d. Phys. **15.** p. 283. 1904.

5) P. Lenard, Wied. Ann. **51.** p. 225. 1894; **56.** p. 255. 1895.

verschiedener Gase aufeinander ausüben, wohl in den verschieden starken Kraftfeldern der Dynamiden zu vermuten sind, deren gegenwärtiges Studium weitere Anhaltspunkte hierfür zu geben verspricht. Von besonderer Wichtigkeit erscheint das Ergebnis, daß die Reihe der Gase, welche nach der Größe der Abweichungen vom Massengesetz geordnet ist, nahezu denjenigen Reihen parallel geht, welche man beim Ordnen der Gase nach der Größe des Quotienten von Molekularvolumen und Dichte oder der um eins verminderten Dielektrizitätskonstanten und der Dichte erhält. Diese Beziehung ist schon von Hrn. Lenard vermutet und am Wasserstoff bestätigt worden.

Reflexion und sekundäre Emission. Eingehende Messungen über die von einem von Kathodenstrahlen getroffenen Metall zurückgeworfenen Strahlen hat zuerst Hr. Starke[1]), späterhin zusammen mit Hrn. Austin[2]), und danach Hr. Seitz[3]) mitgeteilt. Die den Arbeiten zugrunde liegende Vorstellung aber, daß die von der Metalloberfläche emittierte Strahlenmenge in ihrer Gesamtheit ein Bruchteil der auffallenden Quantität sei, ist auch für vertikale Inzidenz unhaltbar geworden durch die Beobachtungen von Hrn. Lenard[4]), wonach eine von Kathodenstrahlen getroffene Metallfläche langsame sekundäre Strahlen emittiert, deren Ladung nicht den primären Strahlen entnommen ist. Die gegenwärtige Arbeit gestattete gleichzeitig mit der Messung der Absorption der Metalle das Studium der Gesamtheit der bestehenden Vorgänge an der Oberfläche. Es zeigte sich, daß neben sekundärer Emission, die für die benutzten schnellen Kathodenstrahlen nachgewiesen und quantitativ bestimmt wurde, gleichzeitig eine Reflexion primärer Strahlen an der Metalloberfläche besteht, so daß sich die sog. „reflektierten" Strahlen zusammensetzen aus zwei Anteilen mit wesentlich verschiedenen Geschwindigkeiten und verschiedener Herkunft. Die für die Summe der beiden Anteile von mir gefundene Größe weicht von den als „Reflexions-

1) H. Starke, Wied. Ann. **66.** p. 49. 1898; Ann. d. Phys. **3.** p. 75. 1900.

2) L. Austin u. H. Starke, Ann. d. Phys. **9.** p. 271. 1902.

3) W. Seitz, Ann. d. Phys. **6.** p. 1. 1901.

4) P. Lenard, Ann. d. Phys. **15.** p. 485. 1904.

koeffizienten" der Metalle bezeichneten Werten von Hrn. Starke nicht sehr wesentlich ab und deutet somit darauf hin, daß die für im Durchschnitt 15000 Volt Entladespannung beobachteten Erscheinungen von den bei 35000 Volt gefundenen nicht sehr verschieden zu sein scheinen. Die Werte von Hrn. Starke aber sind nach dem Vorstehenden nicht weiter als der Bruchteil primärer Strahlen, der eine Zurückwerfung am Metall erfährt, anzusehen, sondern als eine Summe von zum Teil reflektierten primären und zum Teil neu erzeugten sekundären Strahlen. — Von weiterem Interesse ist die Ausdehnung meiner Beobachtungen auf dünne, noch teilweise gut durchlässige Blättchen.

1. Geschwindigkeit und ε/μ.

1. Der Verwendung des Induktoriums zur Erzeugung schneller Kathodenstrahlen, wie sie in der gegenwärtigen Arbeit erforderlich waren, stehen von verschiedenen Seiten wesentliche Bedenken entgegen, die sich auf die Beobachtung stützen, daß das Induktorium niemals einen einzigen Strahl von konstanter Geschwindigkeit, sondern stets eine Summe von Strahlen der verschiedensten Geschwindigkeiten liefere, die unter der Einwirkung eines Magnetfeldes sich in ein Spektrum[1]) ausziehen lassen. Demgegenüber ist zunächst hervorzuheben, daß eine vielplattige Influenzmaschine, die wohl eine homogenere Strahlung zu geben befähigt ist, doch erhebliche Schwierigkeiten verursacht, wenn die geforderte Spannung an der Kathode einmal 30000 Volt überschreitet, so daß es nur selten unter solchen Verhältnissen gelingen wird, kurze Zeit eine annähernd konstante Spannung an der Kathode zu halten. Außerdem läßt sich wohl erwarten, daß die Strahlung von einem Induktorium um so homogener werden dürfte, je weiter das Vakuum in der Entladungsröhre vorschreitet. Denn wenn auch die Spannung an den Sekundärpolen im Augenblick der Stromunterbrechung eine rasch auf- und absteigende ist, so wird doch nur dann eine Entladung in der Kathodenröhre erfolgen, wenn die momentane Spannung hoch genug ist, das stark verdünnte Gas zu durchbrechen. Dieser Fall wird aber nur für die

1) M. Birkeland, C. R. **123.** p. 492. 1896.

maximale Spannung eintreten können, wenn das Vakuum exakt auf die der Röhre parallel geschaltete Funkenstrecke abgepaßt ist. Daß zwar ein gewisser Teil der Spannung des absteigenden Astes sich danach ebenfalls durch die Röhre entladen werde, ist anzunehmen und durch die im Gase bei der ersten Entladung auftretende Leitfähigkeit begründet. Aber dieser Teil wird wieder um so geringer sein, je größer das Vakuum und die Funkenstrecke ist. Da ferner die Maximalspannung des Sekundärkreises eines Induktoriums wesentlich abhängt von der Art und Schnelligkeit des Unterbrechens[1]), so lag die Wahrscheinlichkeit noch näher, daß es gelingen werde, durch geeignete Wahl des Unterbrechers bei Anwendung hoher Gasverdünnungen eine nahezu homogene Kathodenstrahlung[2]) zu erzielen. Bevor aber zu den eigentlichen Absorptionsversuchen geschritten werden konnte, waren die vorstehenden Erwägungen der experimentellen Prüfung zu unterziehen.

2. Der hierzu verwendete Apparat ist durch die Fig. 1 dargestellt. Die Kathodenstrahlen werden in einer Kathoden-

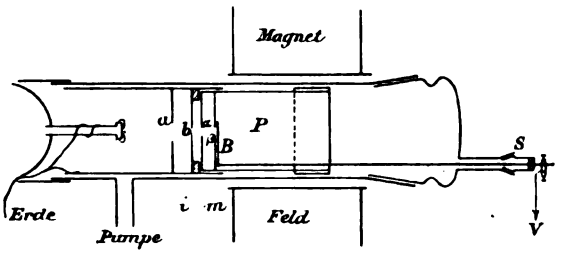


Fig. 1.

röhre bekannter Art erzeugt; sie gelangten durch das über einem in die Entladeröhre eingeschmolzenen Platinröhrchen befestigten Aluminiumfenster von 0,15 cm Durchmesser in eine mit möglichst wenig Siegellack angekittete Glasröhre, deren anderes Ende durch einen Schliff luftdicht verschlossen werden konnte. Beide Röhren standen mit je einer Quecksilberpumpe

1) Vgl. A. Oberbeck, Wied. Ann. 62. p. 109. 1897.

2) Mit diesen Erwägungen, aus denen folgt, daß schwächere Verdünnungen und kontinuierlich wirkende Unterbrecher ein stärkeres magnetisches Spektrum erzeugen würden, scheinen die bekannten Beobachtungsergebnisse übereinzustimmen.

durch weite und möglichst kurze Glasrohrverbindungen in Kommunikation und konnten hierdurch getrennt voneinander auf sehr hohe Grade der Verdünnung gebracht werden, zumal jede Schlauchverbindung vermieden war. Die Versuchsröhre war in ihrem dem Fenster benachbarten Teil im Inneren mit einer gut anliegenden geerdeten Messingröhre von etwa 7 cm Länge umkleidet, die vorne mit zwei in kleinem Abstand voneinander angebrachten Metallblenden von 0,2 und 0,1 cm Öffnung bedeckt war und sowohl den Kathodenstrahl vor der Einwirkung äußerer elektrischer Kräfte als den vom Strahl durchzogenen Raum vor Lichtstrahlen von außen schützen sollte. Auf der äußeren Blende *b* war ein anfänglich 3 und später 1 mm dicker isolierender Ring aus Ebonit aufgeklebt, gegen den die eigentliche Vorrichtung zur Beobachtung der Strahlen, von einem breiten Messingring *m* festgehalten, angelegt werden konnte. Der letzte Apparatteil bestand aus einer etwa 6,5 cm langen, 3 cm weiten Messingbüchse, die an ihrem Vorderteile nacheinander mit zwei 0,67 cm voneinander entfernten Blenden verdeckt war, die beide einen wenige Millimeter langen und in der Weite von 0,005—0,05 cm variablen zentralen Spalt für den Durchgang der Strahlen besaßen. In die Büchse, die horizontal in die Versuchsröhre eingeführt wurde, konnte eine passend geschnittene photographische Platte entweder vertikal eingeführt werden, so daß der scharfe Kathodenstrahl die empfindliche Fläche senkrecht traf, oder es konnte die Platte mit ihrer Ebene in der Achse der Büchse und gleichzeitig in der Fortpflanzungsrichtung des Strahles horizontal gelegt werden derart, daß der Kathodenstrahl seiner ganzen Richtung nach über die empfindliche Plattenschicht hinstreichen und sich auf dem ganzen Wege photographisch abbilden mußte. Mit Hilfe eines Messingstäbchens, das durch die Metallbüchse und eine Glasabzweigung am hinteren großen Glasschliff hindurch nach außen geführt war, konnte ein kleiner Metallschieber *B* von außen durch Drehen von *S* beliebig bewegt und dadurch die photographische Platte vor Kathoden- und Lichtstrahlen geschützt werden.

3. Die Erzeugung des Entladestromes geschah durch ein größeres Induktorium, dessen Primärkreis mit 24 Volt gespeist wurde. Als Unterbrecher kam eine lange Stahlnadel zur Ver-

wendung, die durch einen raschen, kräftigen Schlag mit dem Finger in ein Quecksilbergefäß getaucht und durch eine Feder sofort wieder emporgezogen wurde. Die Zahl der Unterbrechungen stand danach in eigenem Belieben; eine Variation hierin war innerhalb der Grenzen 1 und 20 geboten zum Zweck der Erreichung geeigneter Expositionen. Der Kathodenröhre parallel geschaltet war in allen Fällen eine Funkenstrecke von 3 cm zwischen Messingkugeln von je 1 cm Durchmesser, und die Gasverdünnung wurde immer so reguliert, daß neben den Entladungen im Rohr von Zeit zu Zeit einzelne Funkenentladungen auftraten. Um das Vakuum einige Zeit hindurch auf möglichst unveränderter Höhe zu erhalten, habe ich mit der Entladeröhre und der Pumpe durch eine kurze Röhre eine dickwandige Glasflasche von 2—3 Liter verbunden und dieselbe ebenfalls evakuiert.

4. Die für das Studium der Geschwindigkeitsverteilung im Kathodenstrahl erforderliche magnetische Ablenkung habe ich mit Hilfe zweier Drahtspulen hervorgerufen, die in festem Abstand voneinander vertikal gestellt waren und die Versuchsröhre zwischen sich hatten. Der Forderung der Kenntnis des Feldverlaufes in der Fortpflanzungsrichtung des Strahles wurde Genüge getan durch relative Messungen der Ablenkung zweier verschiedener kleiner Bifilarspulen[1]), durch die ein schwacher Strom i geschickt wurde, dessen Wert mit Hilfe eines Präzisionsamperemeters von Siemens & Halske auf 0,0001 Amp. genau festzustellen war. Sind F und F' die Feldstärken, α und α' die entsprechenden Ablenkungswinkel der Bifilarspule und i und i' die durch sie geschickten Ströme für zwei verschiedene Punkte im Magnetfeld, so findet sich

$$\frac{F}{F'} = \frac{\operatorname{tg}\alpha}{\operatorname{tg}\alpha'} \cdot \frac{i'}{i},$$

wobei F in allen Fällen auf den Wert in der Achse der Spulen als einer noch absolut zu bestimmenden Größe bezogen werden kann. Da diese absolute Bestimmung mit Hilfe von Bifilarspulen eine exakte Ermittelung von Direktionskraft und Windungsfläche erfordert, so wurden zur Sicherheit Be-

1) F. Himstedt, Wied. Ann. **11.** p. 828. 1880; F. Stenger, Wied. Ann. **33.** p. 312. 1888.

obachtungen mit vier gänzlich voneinander verschiedenen Spul angestellt. Die Drahtwickelung befand sich das eine Mal a einem kurzen Messingzylinder von 1,58 cm Durchmesser, den anderen Fällen in der Rinne einer Messingkugel v 0,9 cm oder einer Kugel aus Vulkanfiber von 0,515 cm Dur messer. Die erzielten Resultate sind die folgenden:

Direktionskraft	Windungsfläche	Feldstärke F
272,777 [$cm^2\,g\,sec^{-2}$]	115,47 [cm^2]	6,817 [$cm^{-1/2}\,g^{1/2}\,sec^{-1}$]
1240,610	43,414	6,837
380,420	199,558	6,827
453,984	199,558	6,832
	Mittel	6,841

Da die größte Abweichung der Einzelwerte vom Mit nur 0,7 Proz. beträgt, so kann der Wert 6,841 pro 1 Am Magnetisierungsstrom den weiteren Messungen als Grundla dienen. Die Einzelwerte selbst sind Mittel aus 7—8 A lenkungsversuchen, in denen sowohl die Stromstärke in d Bifilarrolle als auch der Magnetisierungsstrom in weiten Grenz variiert wurden; die Abweichungen vom Mittel liegen hier me noch unter 0,5 Proz. Der unter Verwendung des obigen Wert aus den relativen Messungen abgeleitete absolute Feldverla ist in der Kurve 1 der Fig. 2 graphisch dargestellt.

Dasselbe Magnetfeld wurde außerdem durch Beobachtu der Schwingungen einer kleinen mit Blei belasteten und 0,94 schweren Magnetnadel ausgemessen unter Zugrundelegung d mehrfach im hiesigen Institut nahezu übereinstimmend für d betreffenden Ort gefundenen Wertes 0,17 für die Horizonta intensität. Eine Kontrolle dieses Wertes ergab sich aus d mit den obigen Bifilarspulen zum Zweck der Elimination d Erdfeldes angestellten Versuchen. Die Windungsflächen b deten, da die Magnetspulen nicht im magnetischen Meridi lagen, einen Winkel von 27° mit dem letzteren. Es fand si als Mittel des Erdfeldes in dieser Richtung $E = 0{,}1518$, wora $H = 0{,}1704$ C.G.S. in Übereinstimmung mit obigem berechn wird. Der hierbei erhaltene Feldverlauf pro 1 Amp. Magn tisierungsstrom ist durch die Kurve 2 gegeben. (Beim Versu betrug die Stromstärke in den Magnetspulen 1,24 Amp.) D Abweichungen der mit den beiden Methoden erhalten

Resultate voneinander sind zu ungunsten der Magnetnadel durch die Tatsache zu erklären, daß die Nadel in stärkeren Feldern etwas ihre Magnetisierung änderte, wie auch aus den veränderten Schwingungsdauern im Erdfeld vor und nach Ein-

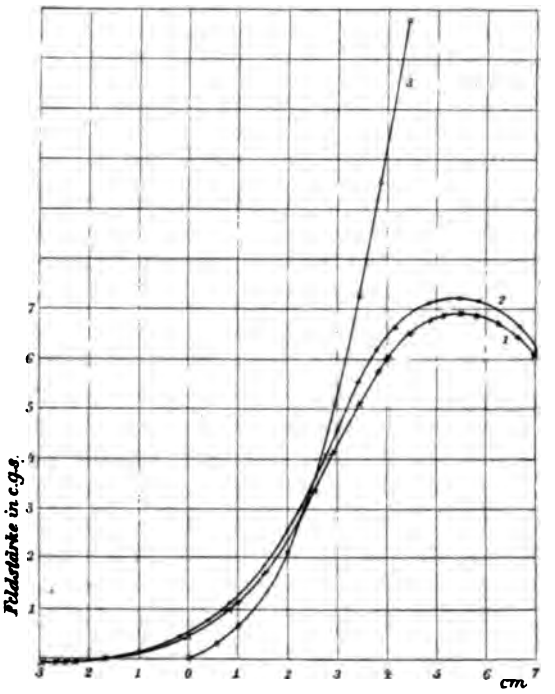


Fig. 2.

bringen der Nadel in das Magnetfeld der Spulen ersichtlich war. Aber auch in schwachen Feldern wären wohl kleine Abweichungen zu konstatieren infolge kleiner Veränderungen, welche der Kraftlinienverlauf des Feldes in der Umgebung der Nadel erleiden könnte.

5. Nachdem schon vor Jahren von Hrn. Simon[1]) auf alle Einzelheiten genügend hingewiesen worden ist, die zur Erreichung richtiger Bilder für den Strahlenverlauf notwendig berücksichtigt werden müssen, mag hier der Hinweis genügen, daß Fehlerquellen jeder Art, die zu einer falschen Deutung

1) S. Simon, Wied. Ann. **69.** p. 589. 1899.

der erhaltenen Photogramme führen könnten, mit aller Vorsicht eliminiert wurden und daß besonders diejenigen Bedingungen erfüllt waren, welche die von Simon für die Berechnung abgeleitete Formel zur Voraussetzung hat. Dahin ist zu rechnen, daß sich der schärfere der beiden benutzten Spalte in allen Fällen an den Stellen der Strahlenbahn befand, wo das Integral

$$\int_{-K}^{0} H\,dx = 0$$

erfüllt ist, da dann in diesen Stellen die Bahn der Strahlen unabgelenkt bleibt und man den Vorgang so ansehen darf, als ob die ablenkende Kraft erst an diesem Punkte in Wirkung treten würde. Diese Stelle ist in Fig. 2 mit der Abszisse Null bezeichnet. Der maßgebende Spalt — es war manchmal der innere, manchmal der äußere — konnte, da er selbst immer eine feste Lage im Apparat einnahm, dadurch leicht zur Koinzidenz mit der Nullstellung gebracht werden, daß ich die Magnetspulen entweder gegen die Kathode hin oder von ihr weg verschob.

6. Um nun einzugehen auf das Studium der Geschwindigkeitsverteilung in meinen Kathodenstrahlen, sei zunächst hingewiesen auf die Photographien der nachstehenden Taf. IV, deren Schärfe allerdings durch die Reproduktion gelitten hat. Fig. 1 zeigt einen magnetisch unbeeinflußten Strahl, der eine erste Blende von 0,05 und eine folgende von 0,008 cm Weite passierte und in 2 mm Abstand von der letzteren Blende in die photographische Platte eintrat. Fig. 2 zeigt einen einseitig mit 10,9 Amp. abgelenkten Strahl; der nach der anderen Seite abgelenkte wurde nur angedeutet. Beide Bilder haben gemeinsam, daß der Strahl anfänglich sehr scharf verläuft, sich allmählich verbreitert und nach dem Ende zu verschwommener wird. Es ist dies ohne weiteres erklärlich, wenn wir uns vergegenwärtigen, daß die Kombination der zwei Spalte einen Strahl mit Kern- und mit Halblicht liefern muß und daß der letztere um so weniger intensiv sein wird, je weiter sich der Strahl vom Spalt entfernt. Der Eindruck, als hätten wir es mit einer Summe von Strahlen sehr verschiedener Geschwindigkeiten zu tun, besteht beim Anblick des abgelenkten Strahlbildes nicht; denn wenn auch die Ver-

breiterung des Strahles ziemlich rasch mit der Entfernung zunimmt, so scheint sie nur sehr unbedeutend diejenige des unbeeinflußten Strahles zu übersteigen. Indes ist ein unmittelbarer Vergleich der beiden Strahlen miteinander nur dann möglich, wenn beide unter denselben Bedingungen, d. h. auf derselben Platte erzeugt werden. Deshalb sind alle folgenden Aufnahmen immer in der Weise ausgeführt worden, daß ich die Exposition für Magnetisierungsströme beider Richtungen und gleichzeitig für den Strom Null vornahm. Zuvor sei nur noch des eigenartigen Strahlenbildes Erwähnung getan, das sich auf beiden erwähnten Platten dort zeigt, wo der Kathodenstrahl in die Platte eintritt. Es fällt schwer, die Erscheinung auf Phosphoreszenz der Gelatine zurückzuführen; wahrscheinlich handelt es sich hier um Reflexionen des Strahles an den Wänden des Spaltes oder am Glas- oder Gelatinerand der Platte (vgl. auch 10).

7. Ein direkter Vergleich der nach verschiedenen Seiten abgelenkten Strahlen läßt sich an den Figg. 3 und 4 gut anstellen, wenn man die zu gleichen Abständen vom Spalt gehörigen Dicken der einzelnen Strahlenzüge miteinander vergleicht. Ich habe solche Messungen in größerer Zahl mit Hilfe eines Komparators meist an den zum Teil verstärkten Negativen ausgeführt und gefunden, daß die Abweichung der Dicken der abgelenkten Strahlen von derjenigen des unabgelenkten bei normalen Negativen im ungünstigsten Falle eine Änderung der Ablenkungen um 3,2 Proz. verursachte. Da $z^2 \times V = \text{konst.}$ ist, wenn wir unter z die seitliche Ablenkung des Strahles und unter V die ihn erzeugende Potentialdifferenz verstehen, so folgt, daß dies ein Schwanken von V um 6,1 Proz. bedeutet. Oder nehmen wir, wie sich im folgenden ergeben wird, V zu rund 35000 Volt, so folgt, daß die wirksamen Spannungsdifferenzen sich nur mit 2000 Volt um die angegebene herumbewegen werden. Die ganze Abweichung, die in den meisten Fällen noch eine geringere ist als 2000 Volt, würde sich auch durch die Annahme erklären lassen, daß sie bei 10—20 aufeinander folgenden Entladungen der Kathodenröhre hervorgerufen wäre von den letzten Entladungen, bei denen das Vakuum schon um ein kleines verschlechtert ist. Mindestens ein Teil der Abweichung wird sicher diesem Fall

zuzuschreiben sein. Von den ausgeführten Messungen ich die Resultate mit, die für das erste abgelenkte Stra paar der Fig. 4 erhalten wurden.

Tabelle I.

Abstand vom Spalt	Strahldicke		
	links	Mitte	rechts
cm	cm	cm	cm
2,93	0,024	—	0,023
3,23	0,038	—	0,040
3,43	0,054	0,048	0,052
3,93	0,066	0,067	0,070
4,23	0,085	0,088	0,088
4,43	0,092	0,093	0,095
4,63	0,098	0,097	0,098
4,93	0,099	0,099	0,099
5,23	0,100	0,103	0,103

8. Wenn sonach die Ansicht berechtigt erscheint, da es mit nahezu vollkommen homogenen Strahlen zu tun h so ist doch noch zu erwähnen, daß auf einigen Photogra die stark abgelenkten Strahlen einen äußerst schwachen Sc nach den mehr abgelenkten Stellen hinzeigen, der der Me kaum zugänglich ist. Er würde aber hinweisen auf die Exi noch langsamerer Strahlen, die allerdings nur in sehr ger Intensität vorhanden sein können. Um hierüber Aufschlu bekommen, machte ich einige photographische Aufnahme vertikal gestellter Platte, da ich annahm, daß sich de wartete Schleier hier deutlicher markieren werde. Die haltenen Bilder stellen sich durch die Figg. 5—7 dar; hier können nur Spuren leichter ablenkbarer Strahlen w genommen werden — eine kleine Verbreiterung der abgele Bilder wäre dadurch zu erklären, daß die Strahlen hier u einem spitzen Winkel auf die Platte fallen. Als empfindlic Mittel endlich zum Nachweis der fraglichen Strahlenart m sich eine phosphoreszierende Substanz von möglichst niedr Schwellenwert erweisen. Ich habe deshalb das abgel Strahlenbündel auf einen mit CaS, Bi, $Na_2S_2O_3$[1]) bestre

1) Vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 465. 1903.

Phosphoreszensschirm fallen lassen, den mir Hr. Prof. Lenard gütigst zur Verfügung stellte. Es zeigte sich dabei, daß der äußerst intensive Lichtstreif, der ohne Magnetfeld in allen Fällen vollkommen scharf begrenzt und in 4,6 cm Abstand vom Spalt 1 mm breit war, bei einem Magnetisierungsstrom von 5,5 Amp. eine kleine Ablenkung erfuhr, dabei aber seine Breite nahezu beibehielt. Während in den meisten Fällen außer diesem Lichtstreif nichts anderes zu sehen war, erschien bei einigen Entladungen nach der Seite größerer Ablenkungen hin ein etwa 0,5 mm breiter Lichtsaum — Fig. 8a —, dessen Intensität ich roh auf $^1/_{50}$ von derjenigen des Hauptstreifens schätzte. Bei 10 Ampère Spulenstrom hatte sich der Hauptstreif auf 1,25 mm verbreitert, und ebenso nahm die Breite des Saumes auf 1,0 mm zu — Fig. 8b —. Größere Säume als 1,2 mm wurden auch bei noch viel größeren Strömen nie beobachtet. Es ist zu vermuten, daß wenigstens ein Teil des stärker abgelenkten Lichtes sekundärer Strahlung im Phosphor zuzuschreiben wäre, die sich auf der photographischen Platte nicht bemerklich gemacht hätte. Daß aber auch kleine Mengen langsamer Strahlen direkt vom Fenster der Entladeröhre kommen, muß daraus geschlossen werden, daß auch sehr schwache Säume auf der photographischen Platte auftraten und daß der Phosphor diese Säume nur bei einzelnen Entladungen deutlich zeigte. *Wir schließen aus diesen Betrachtungen, daß die angewandte Kathodenröhre bei der bestimmten Wahl des Induktoriums zur Stromlieferung vornehmlich eine intensive schnelle Strahlung von nur einerlei Ablenkbarkeit liefert, und daß bei manchen Entladungen außerdem eine sehr schwache Strahlung auftritt, die im Minimum einer Spannungsdifferenz von nahe 23000 Volt entspricht.*

Daß diese zweite Strahlensorte auf die folgenden Absorptionsmessungen so gut wie keinen Einfluß hat, erhellt daraus, daß sie nur in einzelnen Fällen erscheint, daß ihre Intensität im günstigsten Falle nur 2 Proz. von derjenigen des Hauptstrahles beträgt, und daß ihre Geschwindigkeit kleiner und infolgedessen ihre Absorption eine viel größere ist. Die mit den Paraffinkondensatoren angestellten Beobachtungen werden aus diesen Gründen von der Existenz solcher Strahlen unabhängig sein; aber auch die für blanke Elektroden erhaltenen Elektrometerausschläge würden nur für sehr dünne ab-

sorbierende Schichten und für die freie Elektrodenfläche eine kleine und somit in den Fehlerbereich fallende Korrektion von weniger als 1 Proz. erfahren müssen. In diesem Sinne dürfte die Berechtigung der Voraussetzung einer homogenen Strahlung für die künftigen Messungen außer Zweifel gestellt sein. Es sei noch bemerkt, daß sich unser gezeichnetes Bild von der Geschwindigkeitsverteilung eng den Verhältnissen anschließt, die Hr. Lenard[1]) früher mitgeteilt hat. Daraus geht hervor, daß entgegen den von verschiedenen Seiten geäußerten Behauptungen ein Induktorium wohl homogene Strahlen zu liefern vermag, wenn nur die zuerst von Hrn. Lenard ausprobierten Erzeugungsbedingungen streng eingehalten werden.

9. Es sei im folgenden die Geschwindigkeitsmessung des Kathodenstrahles mitgeteilt, für den die Erzeugungsbedingungen innerhalb der ganzen Arbeit streng unveränderlich waren. Da die Größe ε/μ ebenfalls neu zu bestimmen war, wurde eine Methode benutzt, die vordem von Hrn. Kaufmann[2]) und Hrn. Lenard[3]) angewendet war und darin besteht, daß die Ablenkung des Kathodenstrahles beobachtet wird einmal, wenn er unbeeinflußt ist von fremden elektrischen Kräften, das andere Mal, wenn er sich in einem starken elektrischen Feld in der Richtung der Kraftlinien desselben bewegt. Im letzteren Falle tritt eine Verzögerung oder Beschleunigung der ursprünglichen Geschwindigkeit ein um einen Betrag, der durch die Stärke des elektrischen Feldes gegeben ist. Vergleichen wir, um größere Differenzen zu haben, die Ablenkungen, die für ein verzögerndes Feld gelten, mit denjenigen, die für ein beschleunigendes Feld gemessen werden, so stellen sich die von Hrn. Simon abgeleiteten Beziehungen folgendermaßen dar:

$$\frac{\varepsilon}{\mu} = \frac{2\,x_1'^2\,(V_0 - V_1)}{J_1^2\left[\int_0^{x_0} dx \int_0^{x} H\,dx\right]^2},$$

$$\frac{\varepsilon}{\mu} = \frac{2\,x_2'^2\,(V_0 + V_2)}{J_2^2\left[\int_0^{x_0} dx \int_0^{x} H\,dx\right]^2},$$

1) P. Lenard, Wied. Ann. 52. p. 23. 1894.
2) W. Kaufmann, Wied. Ann. 65. p. 431. 1898.
3) P. Lenard, Wied. Ann. 65. p. 504. 1898.

worin

$$z'^2 = z^2 \left[1 - z^2 \frac{\int_0^{x_0} dx \left(\int_0^x H dx \right)^2}{\left[\int_0^{x_0} dx \int_0^x H dx \right]^2} \right]$$

ist. Es ist freigelassen, daß sich in beiden Fällen die Spulenströme ändern könnten. V_0 bedeutet die Erzeugungsspannung, unabhängig davon, ob dieselbe direkt mit der Elektrodenspannung identisch wäre oder nicht. Als wesentlicher Vorteil der Methode ergibt sich V_0 unabhängig von ε/μ und der Feldstärke

$$V_0 = \frac{\frac{z'^2_1}{z'^2_2} \cdot V_1 . J_2^2 + V_2 . J_1^2}{\frac{z'^2_1}{z'^2_2} \cdot J_2^2 - J_1^2}.$$

Nach Einsetzen des erhaltenen Wertes in eine der beiden vorher geschriebenen Formen resultiert ε/μ, woraus sich die Strahlgeschwindigkeit ergibt durch

$$v = \sqrt{2 \frac{\varepsilon}{\mu} \cdot V_0}.$$

10. Die Versuche waren unter Benutzung der schon beschriebenen Vorrichtungen in der Weise anzustellen, daß zunächst alle Metallteile in der Versuchsröhre geerdet und dabei Aufnahmen für den geradlinigen, unbeeinflußten, für den nach rechts und den nach links magnetisch abgelenkten Strahl gemacht wurden. Dann wurde die die photographische Platte enthaltende Metallbüchse durch Verbindung der herausragenden Metallstange mit dem einen Pol einer Elektrisiermaschine auf positives oder negatives Potential geladen. Dabei bildete sich in dem kleinen durch den isolierenden Ring *i* der Fig. 1 begrenzten Raum ein elektrisches Feld aus, das von den Strahlen zu durchlaufen war, ehe das Magnetfeld auf sie einwirkte. Wurde jetzt wieder eine Aufnahme des nach links und nach rechts abgelenkten Strahles gemacht, so waren die oben bezeichneten Größen aus dem Vergleich der beiden Strahlen-

paare miteinander zu bestimmen. Die ersten in dieser Weise ausgeführten Versuche ergaben nun in Übereinstimmung mit einer einfachen Überrechnung des zu Erwartenden, daß die beiden verschieden schnellen Strahlen auch bei starken Magnetfeldern nur so wenig voneinander verschieden abgelenkt wurden, daß sie noch ihrer ganzen Länge nach zusammenfielen. Ein Beispiel hierfür ist Fig. 9a, wo die schon erwähnte Reflexionserscheinung sehr auffällig ist, und 9b. Für alle folgenden Aufnahmen wurde deshalb nicht mehr die Metallbüchse geerdet, sondern einmal positiv und das nächste Mal nahe ebenso hoch negativ geladen und die entsprechenden Kurven miteinander verglichen.

Die Aufgabe, möglichst hohe Spannungen für die elektrische Beeinflussung des Kathodenstrahles anzuwenden, mußte gelöst werden durch möglichstes Verbessern des Vakuums und gleichzeitiges Verkürzen der Distanzen der auf verschiedenem Potential befindlichen Metallteile[1]), weil nur so erwartet werden konnte, daß die Entladung im Beobachtungsraum aufgehalten sein würde. Die Erreichung eines hierfür günstigen Zustandes war mit großen Schwierigkeiten verbunden, die dadurch teilweise überwunden wurden, daß die ganze Innenwandung der Vakuumröhre von jeglichem Kittmittel oder anderen flüchtigen Substanzen befreit und das Auspumpen teilweise mit zwei Quecksilberpumpen bewerkstelligt wurde. Auf diese Weise gelang es schließlich, Spannungen von etwa 12000 Volt mit einiger Konstanz anzulegen; über 15000 Volt aber kam ich nie hinaus. Die Spannungen wurden durch einen Flüssigkeitswiderstand hindurch von einer 20plattigen Töplerschen Influenzmaschine geliefert, die von einem Elektromotor in gleichmäßiger, langsamer Umdrehung gehalten wurde. Als Meßinstrument diente ein statisches Hochspannungsvoltmeter mit Kondensator nach Lord Kelvin, das mit der Hochspannungsbatterie und mit Funkenschlagweiten geeicht wurde. Um wenigstens in ihrem weiteren Verlaufe vollständig voneinander getrennte Strahlenzüge zu erreichen, wurden neben der elektrostatischen Beeinflussung auch die Spulenströme etwas variiert.

1) W. Hittorf, Wied. Ann. 21. p. 90. 1884.

11. Von den zahlreichen photographischen Aufnahmen, die schließlich für die Geschwindigkeitsbestimmung gewonnen waren, seien einige ausführlicher mitgeteilt. Zu bemerken ist, daß eventuelle ungleichmäßige Verbreiterungen oder Helligkeitsverteilungen bei rechts oder links abgelenkten Strahlen auf spurenweise nicht exakt horizontale Lage der Platte, auf verschieden lange Exposition oder auf kleine Schwankungen der angelegten Spannung — dieselbe ist auf 300 Volt genau — zurückzuführen wären. Die weiter abgelenkten Strahlen sind im allgemeinen wegen ihrer geringeren Geschwindigkeit weniger intensiv fixiert. In den folgenden Tabellen gibt x den Abstand des betrachteten Kurvenpunktes vom Spalt — die photographischen Platten waren im Innern der Büchse in ihrer Ebene um meßbare Beträge zu verschieben — z_1 und z_2 bedeuten den halben Abstand zweier symmetrischer Kurvenpunkte voneinander. Der in der vierten, sechsten und letzten Kolumne berechnete Ausdruck erscheint der Voraussetzung entsprechend als Konstante.

Tabelle II.

Fig. 4, Taf. IV. $V_1 = 12700$ Volt, $J_1 = 9{,}03$ Amp.
$V_2 = 14800$ Volt, $J_2 = 6{,}05$ Amp.

x	$\int_0^x dx \int_0^x H dx$	Langsamer Strahl z_1	Langsamer Strahl $\frac{z_1'^2}{[\int dx \int H dx]^2}$	Schneller Strahl z_2	Schneller Strahl $\frac{z_2'^2}{[\int dx \int H dx]^2}$	$\frac{z_1'^2}{z_2'^2}$
cm		cm		cm		
2,70	3,45	0,062	0,000 322	0,0272	0,0000 621	5,196
2,94	4,60	0,081	310	0,0360	612	5,065
3,22	6,40	0,1105	298	0,0505	622	4,800
3,45	7,95	0,147	335	0,064	645	5,196
3,64	9,90	0,180	321	0,080	653	4,938
3,94	12,50	0,232	336	0,101	646	5,158
4,48	18,44	0,348	345	0,152	655	5,264
		Mittel	0,000 324		0,0000 636	5,088

Es resultiert

$$\underline{V_0 = 34100 \text{ Volt}}, \qquad \underline{\frac{\varepsilon}{\mu} = 1{,}701 \times 10^7 \text{ C.G.S.}}$$

Tabelle III.

Fig. 10, Taf. IV. $V_1 = 13300$ Volt, $J_1 = 12{,}98$ Amp.
$V_2 = 12100$ Volt, $J_2 = 8{,}77$ Amp.

x	$\int_0^x dx \int_0^x H dx$	Langsamer Strahl z_1	Langsamer Strahl $\frac{z_1'^2}{\left[\int_0^x dx \int H dx\right]^2}$	Schneller Strahl z_2	Schneller Strahl $\frac{z_2'^2}{[dx \int H dx]^2}$	$\frac{z_1'^2}{z_2'^2}$
cm		cm		cm		
2,47	2,68	0,0695	0,000 668	0,0315	0,000 138	4,838
2,80	3,80	0,100	692	0,046	146	4,739
3,09	5,40	0,143	692	0,0665	151	4,580
3,26	6,70	0,180	704	0,083	152	4,606
3,57	9,06	0,2355	664	0,1055	134	4,954
3,75	10,90	0,290	688	0,137	154	4,470
		Mittel	0,000 685		0,000 146	4,698

Es resultiert

$$\underline{V_0 = 35500 \text{ Volt}}, \qquad \underline{\frac{\varepsilon}{\mu} = 1{,}806 \times 10^7 \text{ C.G.S.}}$$

Für die weiteren Messungen beschränke ich mich auf die Angabe der Endresultate.

Tabelle IV.

Aufnahme Nr.	V_0	$\frac{\varepsilon}{\mu}$
	Volt	C.G.S.
15	34 800	$1{,}753 \times 10^7$
16	35 700	$1{,}761 \times 10^7$
17	35 900	$1{,}738 \times 10^7$
18	35 600	$1{,}722 \times 10^7$

Zusammen mit den vorhergehenden Angaben erhalten wir im Mittel

$$\underline{V_0 = 35300 \text{ Volt}} \quad \text{und} \quad \underline{\frac{\varepsilon}{\mu} = 1{,}747 \times 10^7 \text{ C.G.S.}}$$

Die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlung berechnet sich demnach zu

$$\underline{V = 1{,}11 \times 10^{10} \text{ cm sec}^{-1}}.$$

Um die Exaktheit der Messungen weiterhin zu prüfen und festzustellen, welches Resultat gewonnen werde, wenn sich die Berechnungen auf die direkt gemessene Entladespannung an der Kathode gründen, habe ich auch Beobachtungen mit der Influenzmaschine ausgeführt, indem ich den Strahl, der mit einer bekannten aber durchweg kleineren Spannung erzeugt wurde, in manchen Fällen in seinem Verlauf elektrostatisch beeinflußt, durch das oben benutzte gleiche Magnetfeld ablenkte und das Bild auf einem vertikalen Phosphoreszenzschirm beobachtete. Der zurückgelegte Weg betrug einmal 4,5 cm, das andere Mal 4,9 cm. Die folgende Tabelle enthält die Resultate.

Tabelle V.

V_0	V_1	$V_0 \pm V_1$	$\int_0^a dx \int_0^x H dx$	z' korr.	J	$\frac{2 z'^2 . V}{J^2}$	$\frac{\varepsilon}{\mu} \times 10^{-7}$
Volt	Volt	Volt		cm	Amp.		C.G.S.
3000	—	3000	18,5	0,507	4,95	62,946	1,839
3400	—	3400	„	0,380	3,96	62,614	1,830
5250	—	5250	„	0,450	5,80	63,206	1,847
6500	−3400	3100	„	0,587	„	63,493	1,855
6800	—	6800	„	0,270	3,96	63,222	1,848
5500	—	5500	24,5	0,581	5,80	110,359	1,838
8700	—	8700	„	0,584	7,80	111,342	1,855
10400	−3450	6950	„	0,355	3,96	111,682	1,860
11600	−3850	7750	„	0,618	7,80	111,080	1,851
						Mittel	1,847

Die zwei verschiedenen Methoden, die sich nicht nur unterscheiden durch die Größe der in beiden Fällen benutzten Strahlgeschwindigkeiten, sondern auch durch die Wahl der Voraussetzungen, indem im ersten Fall der Rechnung diejenige besonders experimentell ermittelte Spannungsdifferenz zugrunde gelegt ist, die in der Tat für die Geschwindigkeitserteilung maßgebend ist — unabhängig davon, ob die Spannung an der Kathode direkt dieselbe wäre oder nicht — während im zweiten Fall die direkt gemessene Kathodenspannung maßgebend ist, führen zu Resultaten für ε/μ, die zwar wenig aber doch merklich voneinander abweichen. Es entsteht die Frage, welcher

der genannten möglichen Ursachen die Abweichung zuzuschreiben wäre. Die Antwort ergibt sich durch den Hinweis auf die von Hrn. Lenard[1]) gesuchte, zuerst von Hrn. Kaufmann[2]) und späterhin sehr deutlich von Hrn. Paschen[3]) nachgewiesene Abhängigkeit der Größe ε/μ von der Geschwindigkeit der Strahlen, wie dieselbe im Einklang steht mit der Theorie, welche von der Annahme einer rein elektromagnetischen Masse der Quanten ausgeht. Nach einer von Hrn. Abraham[4]) angegebenen Formel würde sich ε/μ für eine beliebige Strahlgeschwindigkeit v darstellen lassen durch

$$\frac{\varepsilon}{\mu} = \left(\frac{\varepsilon}{\mu}\right)_0 \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{1}{\psi(\beta)},$$

worin $(\varepsilon/\mu)_0$ der für kleinere Geschwindigkeiten konstante Wert, $\beta = v/c$, c die Lichtgeschwindigkeit ist, und

$$\psi(\beta) = \frac{1}{\beta^2} \cdot \left[\frac{1+\beta^2}{2\beta} \log \frac{1+\beta}{1-\beta} - 1\right].$$

Setzt man $(\varepsilon/\mu)_0 = 1{,}847 \times 10^7$, so würde sich für die größere Strahlgeschwindigkeit $\varepsilon/\mu = 1{,}749 \times 10^7$ ergeben, eine Zahl, die mit der experimentell gefundenen vollkommen übereinstimmt.

Eine ähnliche Abhängigkeit der Größe ε/μ von der Geschwindigkeit hat auch schon Hr. Starke[5]) konstatiert.

Aus dem Mitgeteilten ergibt sich danach endgültig, daß in der Tat das volle Potential an der Kathode im Sinne einer Geschwindigkeitserteilung an das Strahlquantum wirkt, so daß weder anzunehmen wäre, daß ein merklicher Teil der Spannungsdifferenz zur Überwindung gewisser Widerstände verbraucht wird, noch daß das Quant seine Bahn mit der Geschwindigkeit Null[6]) anfangend beginnen würde in einem Punkt, der merklich außerhalb der Kathode läge.

Für ε/μ scheint $1{,}8.. \times 10^7$ C.G.S. für langsame Strahlen nun definitiv sicher zu sein.

---

1) P. Lenard, Wied. Ann. **65**. p. 504. 1898.
2) W. Kaufmann, Gött. Nachr. **2**. p. 143. 1901.
3) F. Paschen, Ann. d. Phys. **14**. p. 389. 1904.
4) M. Abraham, Gött. Nachr. Heft 1. 1902.
5) H. Starke, Verhandl. d. Phys. Gesellsch. **5**. p. 241. 1903.
6) oder nahe Null.

2. Absorption in festen Körpern.

13. Fallen Kathodenstrahlen von der Intensität i_0 auf ein dünnes Metallblättchen von der Dicke d cm, so stellt sich der durchgelassene Betrag dar durch die Beziehung $J = i_0 e^{-\alpha d}$, worin α den Absorptionskoeffizient des Blättchens für die betrachteten Strahlen bedeutet. Die einfachste Methode zur Bestimmung von α bestände danach in der Messung von i_0 und J, woraus α sich als $1/d . \log i_0/J$ fände. Es muß aber offenbar der so ermittelte Wert wesentlich gefälscht sein, wenn nicht gleichzeitig die Vorgänge berücksichtigt werden, die nach neueren Untersuchungen mit dem Auftreffen von Kathodenstrahlen auf einen Körper verknüpft sind. Es ist bekannt, daß an der Oberfläche eine Art Reflexion stattfindet, über deren Wesen allerdings noch geteilte Anschauungen bestehen. Es könnte nämlich zweifelhaft erscheinen, ob die sogenannten zurückgeworfenen Strahlen aus denselben Quanten bestehen wie die auffallenden, indem neuere Versuche besonders von Hrn. Lenard[1]) anzeigen, daß die Quanten bei ihrem Zusammenstoß mit Teilchen des Körpers eine neue Kathodenstrahlung auslösen. Nach manchen Anschauungen würden die reflektierten Strahlen der Hauptsache nach durch sekundäre Emission entstehen. Die Herren Austin und Starke[2]) dagegen stellen das Vorhandensein von sekundärer Emission bei normaler Inzidenz der primären Strahlen in Abrede, und Hr. Starke[3]) weist für diesen Fall kräftige Reflexion nach.

14. Es wird sich zwar im folgenden zeigen, daß die Absorptionskoeffizienten auch gewonnen werden können ohne Kenntnis der im vorhergehenden skizzierten Verhältnisse. Trotzdem habe ich versucht, die besprochenen Erscheinungen mit den Mitteln der gegenwärtigen Arbeit experimentell zu erforschen, insbesondere festzustellen, inwieweit ein Bestehen primärer Reflexion neben sekundärer Emission anzunehmen wäre. Denn die mitzuteilenden Untersuchungen mußten, auch

---

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. **15.** p. 485. 1904.

2) L. Austin u. H. Starke, Ann. d. Phys. **9.** p. 271. 1902.

3) H. Starke, Wied. Ann. **66.** p. 49. 1898; Ann. d. Phys. **3.** p. 75. 1900.

soweit sie sich nur mit den Vorgängen bei der Absorption beschäftigen, ohne weiteres gewisse Anhaltspunkte für eine einigermaßen zutreffende Beantwortung dieses Problems bieten, da durch sie die Kenntnis sowohl der auffallenden als auch der absorbierten und durchgehenden Strahlungsintensität für ein beliebiges Metallblättchen zu gewinnen war.

Es werde ausdrücklich darauf hingewiesen, daß in allen Fällen, wo von einer „Reflexion" primärer Strahlen die Rede ist, nichts ausgesagt werden soll über das Wesen dieses Vorganges; vielmehr soll unter der „reflektierten" Primärstrahlung nur verstanden sein diejenige Quantenmenge, welche nachweislich an der Oberfläche des festen Körpers für den in seiner ursprünglichen Richtung weitergehenden Primärstrahl verloren geht und in entgegengesetzter Richtung vom Metall ausstrahlt. Es ist dabei gleichgültig, ob dieser zurückgeworfene Teil eine Geschwindigkeitseinbuße erleidet oder nicht, wenn dieselbe nur nicht wesentlich mehr als etwa 90 Proz. der Primärgeschwindigkeit beträgt (vgl. 37).

Unter der *sekundären* Strahlung ist eine neu zur primären hinzukommende zu verstehen, die ihre Ladung nicht von dieser, sondern von den von primären Strahlen durchquerten Atomen der Materie entnimmt. Außerdem soll den sekundären Strahlen nach Versuchen von Hrn. Lenard eine sehr kleine Geschwindigkeit zugeschrieben werden, die es ihnen unmöglich macht, auch die dünnsten Schichten fester Körper merklich zu durchdringen. Daß diese den Erfahrungen an langsamen Primärstrahlen entnommene Voraussetzung für den gegenwärtigen Fall relativ großer Primärgeschwindigkeiten zutrifft, wird die Beobachtung bestätigen (38).

Der für die folgenden Versuche maßgebende Gedankengang ist folgender:

Um den Absorptionskoeffizient α eines beliebigen Metalles zu bestimmen, lassen wir einen Kathodenstrahl von der im 1. Abschnitt ermittelten Geschwindigkeit auf das Blättchen vertikal auffallen; seine Anfangsintensität sei i_0. Er erleide an der Oberfläche eine teilweise Reflexion, deren Größe i_0 proportional und im übrigen nur von der reflektierenden Substanz abhängig sei; der reflektierte Bruchteil sei also $k i_0$,

wo wir k den Reflexionskoeffizienten nennen. Der primäre Strahl erzeuge beim Auftreffen eine gewisse Sekundärstrahlung, die ebenfalls der Anfangsintensität i_0 proportional sei; sie betrage λi_0. Dann ist die Summe der reflektierten Strahlen durch $i_0(k + \lambda)$ gegeben. Da hiervon der zweite Teil λi_0 für den Absorptionsvorgang nicht in Betracht kommt, ist die vom Blättchen durchgelassene Strahlenmenge $J = i_0(1 - k)e^{-\alpha d}$. Fügt man noch die Annahme hinzu, daß sekundäre Emission nach allen Richtungen erfolge — ob von gleichem Betrag oder nicht, mag vorerst dahingestellt bleiben — so kommt zu der vom Metall durchgelassenen Menge noch die Sekundärstrahlung von der Hinterfläche in der Größe $\sigma i_0(1 - k)e^{-\alpha d}$ hinzu — dieselbe ist der an dieser Fläche auftretenden primären Intensität proportional gesetzt. Sekundäre Strahlung aus dem Innern des Metalles ist wegen der äußerst geringen Geschwindigkeit und der deshalb sehr starken Absorption derselben nicht anzunehmen. Die gesamte vom Blättchen austretende Intensität wäre demnach:

$$J = i_0(1 - k)e^{-\alpha d}\{1 + \sigma\}.$$

15. Die nächstliegende Aufgabe der Untersuchung mußte darin gesehen werden, die soeben von vornherein aufgestellten Formeln mit den Resultaten des passend gewählten Experimentes zu vergleichen. Wenn auf diese Weise die mitgeteilten Vorstellungen nur die Richtschnur für die Versuche zur Beantwortung des in (14) gegebenen Problems sein sollen, so sagen sie zunächst nichts aus über die Tatsachen, deren Kenntnis erst die experimentelle Beobachtung liefern kann. Ebensowenig bedeuten die Formeln irgend eine Beschränkung für das Folgende, da die Größe der eingeführten Koeffizienten in keiner Weise vorausbestimmt ist. Vielmehr bestände immerhin noch die Möglichkeit, daß der eine oder andere Koeffizient sich im Versuch als Null ergäbe, womit die entsprechende Annahme erledigt wäre, oder als inkonstant, womit die Forderung einer Modifikation der gemachten Annahmen aufträte.

Wir wenden uns zur Besprechung der für eine elektrometrische Messung der besprochenen Größen möglichen Methoden und dehnen auf sie die gemachten Annahmen aus.

a) Der Paraffinkondensator.

16. In einer früheren Arbeit[1]) ist gezeigt worden, daß zur elektrometrischen Intensitätsmessung kleine Kondensatorplatten von Vorteil sind, die mit einer sehr dünnen isolierenden Paraffinschicht bedeckt und durch eine darübergelegte geerdete Aluminiumfolie gegen elektrische Störungen geschützt sind. Die hiermit aufgesammelte und ins Elektrometer überführbare Strahlenmenge stellte sich durch eine Summe

$$J = i_0 e^{-\beta d} + \frac{i_0}{d\beta^2}\left(1 - \frac{1+\beta d}{e^{\beta d}}\right)$$

dar, wo das erste Glied die den Kondensator vollkommen durchdringende Kathodenstrahlung, das zweite Glied die durch Influenzwirkung freiwerdende Elektrizitätsmenge darstellt (β ist der Absorptionskoeffizient des Paraffins und d die Dicke). Man ersieht, daß die gemessene Intensität zwar nicht identisch aber doch in allen Fällen der ursprünglichen Strahlenmenge i_0 proportional ist, so daß wir die Möglichkeit besitzen, relative Änderungen von i_0 quantitativ mit dem Paraffinkondensator zu verfolgen. Daran ändert weder die Annahme einer kleinen Reflexion noch sekundärer Strahlung im Innern des Kondensators etwas, da auch diese der Anfangsintensität i_0 proportional zu setzen wären und deshalb nur den Proportionalitätsfaktor modifizieren könnten, der aber bei relativen Messungen herausfällt.

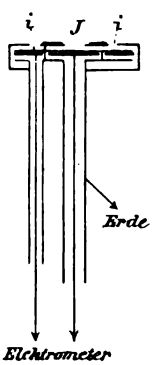


Fig. 3.

17. Der benutzte Paraffinkondensator ist in Fig. 3 dargestellt. Er besteht aus einer Aluminiumscheibe von 0,8 cm Durchmesser, die in der Öffnung eines breiten, gleichdicken Aluminiumringes $i\,i$ von diesem durch Siegellack isoliert und durch eine zwischengelegte geerdete Scheidewand elektrisch vollkommen abgeschlossen ist. Beide in einer Ebene liegenden Metallteile waren gemeinsam auf Schmirgelpapier abgerieben, glatt poliert und danach mit einer sehr dünnen Paraffinschicht und dünner abgeleiteter Aluminiumfolie bedeckt. Über die

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 13. p. 394. 1904.

Folie ist ein gleichgroßer Metalldeckel auf $^1/_2$ mm Abstand geschoben, der in der Mitte eine 4,5 mm weite Öffnung hat und mehrere Millimeter davon abstehend einen $^1/_2$ mm breiten peripherischen Einschnitt, durch den seitlich verlaufende Strahlen die Ringelektrode treffen können, die als Kontrollelektrode benutzt wird. Die zentrale Öffnung ist entweder frei und gestattet so dem Hauptstrahlenbündel den Eintritt in den zentralen Teil des Paraffinkondensators, oder sie wird mit dünnen Blättchen bedeckt, die von einem ebenfalls ausgeschnittenen und darüber zu legenden dünnen Messingscheibchen festgehalten und mit dem ganzen Metalldeckel zur Erde geleitet sind. Dieser Deckel besteht aus dünnstem Messing, und die Ränder der zentralen Öffnung sind außerdem möglichst abgeschrägt, damit keine Strahlen an den Seitenwänden der Öffnung verloren gehen. Es zeigte sich diese Vorsicht als notwendig, wenn die Absorptionskoeffizienten einwandsfrei werden sollten.

Der beschriebene Apparat wurde in die Fig. 1 gezeigte Versuchsröhre horizontal eingeführt und an den geerdeten Messingröhrchen, welche die Drahtleitungen elektrisch schützen sollten, am Glasschliff der Röhre so befestigt, daß die zentrale Öffnung in der Achse der Kathodenröhre und etwa 2 cm vom Fenster entfernt stand. Eine am Schliff angebrachte Marke gestattete in allen Fällen die ursprüngliche Orientierung, wenn der Kondensator zwecks Auflegens neuer Blättchen herausgenommen werden mußte. Um möglichst große Ausschläge zu erzielen, wurde die Versuchsröhre für jede Messung bis auf mindestens 1 mm evakuiert. Die Hauptelektrode stand durch Vermittlung mehrerer Schalter direkt mit dem empfindlichen Quadrantelektrometer in Verbindung, dessen Ausschläge durch ein 1,5 m entferntes Fernrohr abgelesen wurden. In die Leitung konnten beliebige Kapazitäten eingefügt werden, wenn die Ausschläge geeignete Reduktionen erfahren sollten. Die Kontrollelektrode stand ebenfalls durch einige Schalter mit einer kleinen Leidener Flasche in Verbindung, deren Ladung zu beliebiger Zeit durch das Quadrantelektrometer zu messen war.

Die Messungen wurden dann in folgender Weise ausgeführt. Nachdem die richtige Verdünnung in der Kathodenröhre hergestellt war, wurde das Quadrantelektrometer und die erwähnte

Leidener Flasche von Erde isoliert und dann rasch hintereinander mit der Hand 1—6 Entladungen ausgelöst. Danach wurden die beiden Elektroden, um eventuelle Ladungsverluste durch Leitendwerden des Paraffins auszuschließen, von den übrigen Metallteilen abgeschaltet und geerdet. Im Quadrantelektrometer wurde die aufgefangene Hauptstrahlintensität gemessen, dann eine gemessene Zeit Erdverbindung hergestellt, und darauf die in der Leidener Flasche aufgesammelte Ladung der Kontrollelektrode gemessen. Verluste wurden durchweg berücksichtigt, und Störungen durch äußere elektrische Kräfte waren ausgeschlossen, da sich alle stromtragenden Teile in geerdeten dichten Hüllen befanden. Solcher Einzelmessungen sind für jedes Blättchen etwa 10—15 vorgenommen worden, deren Mittelwert der Rechnung zugrunde gelegt wurde. Da sich fand, daß der Paraffinkondensator kleinen Schwankungen seiner Empfindlichkeit unterworfen war, habe ich die für ein Metallblättchen ausgeführten Messungen jeweils zwischen zwei Beobachtungsreihen mit offenem Fenster gestellt. Von großem und für genaue Untersuchungen nicht zu entbehrendem Vorteil erwies sich die Kontrollvorrichtung, welche die Messungen von den unvermeidlichen Schwankungen der Anfangsintensität nahezu vollständig unabhängig machte und den direkten Vergleich zeitlich nacheinander ausgeführter Versuche miteinander erst ermöglichte. Ein Beispiel, wie es für unbedecktes Fenster des Paraffinkondensators gilt, mag die Genauigkeit der Messung illustrieren:

Tabelle VI.

Zahl der Entladungen	Haupt- Kondensator	Kontroll- Kondensator	Verhältnis
3 (1 F.)	12,8 cm	18,85 cm	0,679
5 (2 F.)	19,35	27,75	0,697
1	4,95	7,43	0,666
4 (1 F.)	24,0	34,6	0,693
2 (2 F.)	21,4	31,3	0,684
3 (2 F.)	8,5	12,35	0,688
5 (3 F.)	18,2	27,25	0,668
			0,682

Die in Klammern beigefügten Bemerkungen der erste Kolumne geben die Zahl der Funken an, welche mit den En

ladungen gleichzeitig übergingen. Es ist ersichtlich, daß Schwankungen in den Ausschlägen von 5—24 cm des Hauptkondensators jeweils von den entsprechenden Angaben des Kontrollkondensators begleitet sind, so daß der Quotient aus zwei entsprechenden Zahlen so nahe konstant wird, wie es bei der Unbestimmtheit solcher Beobachtungen nur erwartet werden kann. Da danach dem Ausschlag des Hauptkondensators immer nur dann eine Bedeutung beigelegt werden kann, wenn der ihn begleitende Kontrollkondensatorausschlag bekannt ist, so sind im folgenden statt der ersteren immer die Quotienten beider Ausschläge als Maß gesetzt für die gemessene Intensität. Daß Vergleiche nur dann möglich sind, wenn die Angaben alle auf gleiche Kapazität bezogen sind, ist selbstverständlich.

18. Die auf den Kondensator auftreffende Anfangsintensität i_0 markiert sich dem unter (16) Gesagten entsprechend durch eine Intensität $J_0 = f i_0 (1 - k_a)$ im Elektrometer, wo k_a der Reflexionskoeffizient für Aluminium und f ein Proportionalitätsfaktor sei. Die an der Oberfläche eventuell auftretende Sekundärstrahlung kommt für die Ausschläge des Elektrometers nicht in Betracht. Wird nun vor den Paraffinkondensator ein dünnes Metallblättchen in den Gang der Strahlen gebracht, so muß die obige Intensität gemäß (13) in

$$J_m = i_0 (1 - k_\mu) e^{-\alpha d} \{1 - k_a\} . f$$

übergehen, wenn k_μ der Reflexionskoeffizient des beliebigen Metalles, k_a immer derjenige des Aluminiums bedeute. Dabei ist allerdings nicht berücksichtigt, daß ein Teil des von der Aluminiumbelegung reflektierten Kathodenstrahles nach abermaliger Reflexion am gegenüberstehenden Metall wieder den Paraffinkondensator trifft. Bringt man diese Korrektion an, so wird

$$J_m = i_0 (1 - k_\mu) e^{-\alpha d} \{1 - k_a + \gamma . k_a k_\mu\} . f .$$

Die Größe γ ist eine zahlenmäßig zu ermittelnde Konstante, welche dem Umstand Rechnung tragen soll, daß noch weitere Reflexionen anzunehmen wären und daß infolge diffuser Zerstreuung nicht alle durch die Reflexionskoeffizienten konstatierten Quanten meßbar werden. Es mag bemerkt werden,

daß eine ungenaue Bestimmung dieser Größe auf die Resultate nur von verschwindendem Einfluß ist.

19. Einiger Erörterung bedarf noch der Faktor f; wir fragen, ob derselbe eine unveränderliche Konstante darstellt oder nicht. Ist das Fenster unbedeckt, so fallen die Kathodenstrahlen als nahezu paralleles Bündel auf das Paraffin und die auffallende Metallplatte; sie werden im Paraffin zwar diffus verlaufen, aber doch mit ihrer größten Intensität um so weniger von der Normalen abweichen, je dünner die Paraffinschicht ist. Treten die Strahlen zuerst durch ein Metallblättchen, so verlassen sie es mehr oder weniger diffus, um danach völlig diffus im Paraffin weiterzugehen. Da hierbei der zurückzulegende Weg verlängert wird, muß die Absorption wachsen. Um über die tatsächlichen Verhältnisse Aufschluß zu bekommen, habe ich einen geeigneten Versuch ausgeführt, der zu dem Resultat führte, daß die Veränderung des Elektrometerausschlages bei der Einführung von Aluminiumblättchen bis zu etwa 0,001 cm Dicke einer Zunahme der mittleren Strahlenneigung um ca. 17° entspricht. Die Dicke der Paraffinschicht läßt sich nun mit einiger Annäherung ebenso wie f berechnen; ich fand für meinen Kondensator $d = 0{,}00065$ cm und $f = 0{,}295$. Der obigen Neigungszunahme würde daher eine Vermehrung des Weges auf 0,000679 cm und eine Verminderung von f auf 0,283 entsprechen. Das Verhältnis von $f/f'' = 1{,}042$ wäre die im Maximum zu erwartende Korrektion beim Vergleich von Ausschlägen, die mit und ohne Metallblättchen erhalten wurden.

20. Wird das Fenster des Kondensators nacheinander mit zwei Metallblättchen benachbarter Dicken bedeckt, so gilt für die im Elektrometer gemessenen Intensitäten

$$J_m = f\, i_0\,(1 - k_\mu)\,.\,e^{-\alpha d}\,\{1 - k_\alpha + \gamma\, k_\alpha\, k_\mu\},$$
$$J'_m = f''\, i_0\,(1 - k_\mu)\,.\,e^{-\alpha d'}\,\{1 - k_\alpha + \gamma\, k_\alpha\, k_\mu\}.$$

Da $f = f''$ zu betrachten ist, ergibt sich durch Division

$$\frac{J_m}{J'_m} = e^{\alpha\,(d' - d)} \quad \text{und} \quad \alpha = \frac{1}{d' - d} \cdot \log \frac{J_m}{J'_m}.$$

Die Forderung benachbarter Dicken ist begründet durch die Erwägung, daß sich für sehr verschiedene Dicken desselben Metalles sowohl k_μ als α eventuell ändern könnte. Die ab-

geleitete Formel bietet so die Möglichkeit der einfachen Bestimmung von α.

Bestände nun keine Beeinflussung der Strahlen an der Metalloberfläche, so müßte sich α nach derselben Gleichung berechnen lassen, wenn statt $J_m = J_0$ gesetzt würde. Im anderen Fall aber stellt sich die obige Beziehung nach Kenntnis von α sehr einfach dar und unmittelbar geeignet zur Bestimmung der Reflexionskoeffizienten. Werden zunächst nur Aluminiumblättchen untersucht, so ist $k_\mu = k_\alpha$, und es folgt

$$\frac{J_0}{J_m} = \frac{e^{\alpha d}}{1 - k_\alpha + \gamma k_\alpha^2}$$

(die Korrektion für f sei schon angebracht), woraus der Reflexionskoeffizient für die primären Strahlen sich durch

$$k_\alpha - \gamma k_\alpha^2 = 1 - \frac{e^{\alpha d}}{J_0/J_m}$$

berechnen läßt. Ist aber k_α gefunden, so erhält man k_μ für beliebige Metalle, deren α nach der Methode benachbarter Dicken gefunden ist. Der Paraffinkondensator liefert also außer den Absorptionskoeffizienten auch die Reflexionskonstanten k_α und k_μ.

21. Die Messungen sind ausgeführt für Aluminium, Blattmetall, Silber, Gold und Glimmer. Die Dicken der benutzten Blättchen wurden möglichst variiert und einzeln durch sorgfältiges Auswägen ausgemessener Flächenstückchen bestimmt. Die benutzten Gewichte sind mit Hilfe des spezifischen Gewichtes der Luft kontrolliert und mit dem Normalgewichtssatz des Instituts verglichen. Die Mehrzahl der Blättchen sind vollkommen lochfrei, nur in einzelnen Fällen kamen auch Blättchen mit Löchern zur Verwendung, dann nämlich, wenn sehr dünne und nie lochfrei zu erhaltende Blättchen untersucht werden sollten oder wenn die zur Verfügung stehenden lochfreien Blättchen so dick waren, daß sie die Kathodenstrahlen nicht mehr merklich durchließen. In allen Fällen wurden die Löcher mit möglichster Genauigkeit nach Zahl und Größe bestimmt, um einigermaßen zutreffend angeben zu können, welcher Bruchteil der Gesamtfläche von Löchern ausgefüllt ist. Dann ließ sich die Korrektion, die an den Messungs-

ergebnissen anzubringen war, um sie auf völlig lochfreie Blättchen übertragen zu können, sehr nahe berechnen.

Der Rechnung ist die Annahme rechteckiger Metalldicken, d. h. von Löchern mit nur vertikalen Rändern zugrunde gelegt. Es ist die Berechtigung hierzu sehr wahrscheinlich, wie es auch die Beobachtungen an Gold- und Silberblättchen nahelegen. Übrigens würde auch bei anderen Annahmen das Resultat nicht wesentlich verschieden ausfallen.

a) Ein Blättchen, bei dem $1/n$ der Gesamtfläche von Löchern bedeckt ist; die wahre Metalldicke, die aus dem Ergebnis der Wägung unter Benutzung des für $1/n$ gefundenen Wertes zu korrigieren ist, sei d. Dann ist ohne Löcher

$$J_m = f i_0 (1 - k_\mu) e^{-\alpha d} \{1 - k_\alpha + \gamma k_\alpha k_\mu\},$$

mit $1/n$ Löchern

$$J'_m = f i_0 \frac{n-1}{n} (1 - k_\mu) e^{-\alpha d} \{1 - k_\alpha + \gamma k_\alpha k_\mu\}$$
$$+ f i_0 \frac{1}{n} (1 - k_\alpha + \gamma k_\alpha^2).$$

Daraus wird

$$J_m = J'_m \frac{1 - k_\mu}{\frac{n-1}{n}(1 - k_\mu) + \frac{1}{n} e^{\alpha d}},$$

worin J'_m der für das löcherige, und J_m der für das gleichdicke lochfreie Blättchen gefundene Wert der Intensität bedeutet. Die Kenntnis von k_μ und α ist an lochfreien Blättchen zu gewinnen.

b) Zwei Blättchen werden übereinander gelegt; es tritt dann fast ausnahmslos der Fall ein, daß so gut wie alle Löcher verdeckt werden derart, daß sich die Kombination im Auerlicht völlig undurchlässig erweist. Sind die beiden wahren Metalldicken d_1 und d_2, so ist die Korrektion

$$J_m = J'_m \frac{n^2}{e^{\alpha d_1} + \frac{n-1}{n} e^{\alpha d_2} + \frac{(n-1)^2}{n}},$$

dieselbe hängt also nur noch vom Absorptionskoeffizienten ab. In ähnlicher Weise lassen sich beliebige Kombinationen korrigieren.

22. Es werde noch darauf hingewiesen, daß Veränderungen der Metallblättchen, wie sie von Hrn. Seitz[1]) angegeben werden,

1) W. Seitz, Ann. d. Phys. 6. p. 1. 1901.

sich niemals störend bemerkbar machten; ein Blättchen, das lochfrei in den Apparat eingesetzt wurde, erwies sich auch bei der Prüfung nach dem Versuch vollkommen lochfrei; auch deuteten die Ausschläge des Elektrometers niemals auf derlei Veränderungen hin. Die Blättchen waren nie länger als etwa 1 Stunde den Strahlen ausgesetzt, und um schädliche Einflüsse von Quecksilberdämpfen des Vakuums auszuschließen, waren immer mehrere dünne Blättchen von echtem Gold in der Versuchsröhre ausgebreitet, die sich auch nach längerer Zeit merkbar angegriffen zeigten. Ich möchte daraus schließen, daß schädliche Wirkung wohl eher dem Quecksilberdampf als den Kathodenstrahlen beigemessen werden muß. Es mag die Angabe von Interesse sein, daß das zu den Versuchen benutzte Aluminiumfenster von nur 0,000284 cm Dicke eine halbjährige Dauer täglicher zahlreicher Versuche ohne Schaden aushielt.

23. *Messungen.* Die in den folgenden Tabellen unter „Bemerkung" gemachten Angaben beziehen sich auf die Zahl der eventuell kombinierten Blättchen und auf die eventuelle Beobachtung von Löchern. Die mitgeteilten Werte für die Intensitäten sind jeweils Mittel aus etwa 10—15 mit Kontrollelektrode ausgeführten Einzelbeobachtungen.

Aluminium.[1])

Tabelle VII.

Nr.	d cm	Bem. $1/n$		J_0	J_m	J_0/J_m	Hieraus	J_m/J'_m	α	Aus J_0/J_m α_0
1	0,0001328	2	$^1/_{10}$	2,265	1,0545	2,148				
2	0,0001328	2	$^1/_{10}$	2,036	1,002	2,164	1 u. 3	1,961	4453	5750
3	0,000284	1	0	0,782	0,1856	4,212	2 u. 3	1,946	4403	5810
4	0,0004195	1	0	4,328	0,5624	7,695	3 u. 4	1,827	4447	5060
5	0,000561	1	0	4,819	0,3329	14,473	4 u. 5	1,880	4461	4900
6	0,000870	1	0	4,735	0,0844	56,068	5 u. 6	3,874	4382	4760
7	0,001122	2	0	4,819	0,0283	169,892	6 u. 7	3,034	4404	4620
8	0,001122	2	0	3,860	0,0225	171,352	6 u. 8	3,056	4433	4570
							Im Mittel		4426	5067

1) Eine große Auswahl aller Dicken wurde mir von der Firma J. Trump, Nürnberg, freundlich zur Verfügung gestellt.

Die nach der in (18) abgeleiteten Formel berechneten α-Werte, die von Reflexionsvorgängen unabhängig sind, erweisen sich für Dicken, die um nahe das Zehnfache des Anfangswertes voneinander verschieden sind, so konstant, wie das nur erwartet werden kann. Demgegenüber sind die aus der einfachen Absorptionsformel (13) berechneten Werte, die keine Reflexionsvorgänge annimmt, durchweg zu groß; die Abweichung muß sich bei kleinen Dicken um so mehr zeigen, als hier die Absorption verhältnismäßig gering und deshalb der Einfluß des Verlustes an der Oberfläche noch relativ beträchtlich ist. Auch die von Hrn. Lenard[1]) früher gefundenen Zahlen lassen einen ähnlichen Gang mit der Blättchendicke erkennen.

Unter Zugrundelegung des Mittelwertes $\alpha = 4426$ kann jetzt nach einer früher (18) gegebenen Beziehung der Reflexionskoeffizient k_a ermittelt werden.

Tabelle VIII.

$\gamma = 0{,}8$.

d cm	J_0/J_m	J_0/J_m korrigiert	$e^{\alpha d}$	k_a
0,000284	4,212	4,130	3,514	0,175
0,0004195	7,695	7,544	6,398	0,178
0,000561	14,473	14,190	11,966	0,185
0,000870	56,068	54,446	46,980	0,158
0,001122	171,352	166,361	143,300	0,161
			Im Mittel	0,172

Wir gewinnen durch diese Resultate die Auffassung, daß an der Oberfläche des Aluminiums ein Verlust an primären Strahlen eintritt, der im Mittel 17 Proz. der gesamten ankommenden Strahlung beträgt. Da die k_a keinen Gang mit der Dicke zeigen, der außerhalb der Fehlergrenze läge, ist zu schließen, daß diese Reflexionserscheinung ihrer Größe nach unabhängig ist von der Dicke, soweit als sie im vorliegenden Fall überhaupt in Frage kam. Die genügende Übereinstimmung der Werte miteinander deutet hin auf die Wahrscheinlichkeit, daß die Verhältnisse bei mehrfacher Reflexion durch die gemachten Annahmen befriedigend wiedergegeben sind.

1) P. Lenard, Wied. Ann. 56. p. 267. 1895.

Glimmer.

Von Nichtmetallen ist nur Glimmer in einigen Dicken untersucht worden, da es in diesen Fällen infolge der leicht störenden Oberflächenladung dieser Substanzen nicht angängig ist, die einfachen Annahmen zugrunde zu legen, die für abgeleitete Metallblättchen berechtigt erscheinen. Von Interesse konnte hier deshalb nur die Größe des Absorptionskoeffizienten sein, und die gleichzeitige gelegentliche Festsetzung von k_μ kann nur als nebensächlich betrachtet werden.

Tabelle IX.

Nr.	d cm	Bem.	J_0/J_m	Hieraus	J_m/J'_m	α	Aus J_0/J_m α_0
1	0,000235	1 0	5,939				
2	0,0004416	1 0	16,061	1 u. 2	2,704	4814	7570
3	0,000569	1 0	29,441	2 u. 3	1,833	4750	6280
4	0,0010106	1 0	238,896	2 u. 4	14,874	4744	5940
—	—	—	—	3 u. 4	8,114	4740	5410
					Mittel	4762	6300

Nr. 2 und 3 sind die beiden Spaltstücke von 4; sie wurden ebenso wie dieses unter dem Polarisationsapparat auf gleichmäßige Schichtdicke geprüft, und ihre Dicke ist gemessen sowohl durch Auswägen unter Zugrundelegung des Wertes $\sigma = 2{,}8$, als auch durch Farbenbestimmung und Vergleich mit der entsprechenden Luftschicht bei Newtonschen Ringen.

Die bedeutende Abweichung des konstanten α von α_0 deutet auf einen großen Verlust durch Reflexion hin, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich wird.

Tabelle X.

d cm	J_0/J_m korrigiert	$e^{\alpha d}$	k_μ
0,000235	5,766	3,062	0,511
0,0004416	15,593	8,190	0,514
0,000569	28,583	15,015	0,514
0,0010106	227,520	123,000	0,503
		Mittel	0,510

Blattmetall.

Die Beobachtungen waren hier erschwert durch die in manchen Fällen vorkommenden zahlreichen Löcher und die große Inhomogenität der Dicke. — Blättchen aus demselben größeren Stück geschnitten waren oft sehr verschieden dick.

Tabelle XI.

Nr.	d cm	Bem.	J_0/J_m	Hieraus	J_m/J'_m	α	Aus $J_0/J_{\cdot}$ α_0
1	0,0000483	1 0	2,879	1 u. 2	1,222	11884	21800
2	0,0000652	2 $^1/_5$	3,519	2 u. 4	12,601	11801	19280
3	0,0000964	1 0	5,121	2 u. 3	1,777	11902	16920
4	0,000263	1 0	36,278	3 u. 4	7,083	11765	13640
5	0,000520	1 0	865,687	4 u. 5	23,861	12061	13000
—	—	—	—	1 u. 4	10,553	11913	—
					Mittel	11888	16930

Tabelle XII.

$\alpha = 11888.$ $\gamma = 0{,}8.$

d cm	J_0/J_m korrigiert	$e^{\alpha d}$	k_μ
0,0000483	2,822	1,776	0,408
0,0000964	5,020	3,153	0,411
0,000263	35,221	22,796	0,390
0,000526	832,343	519,644	0,418
		Mittel	0,407

Der Verlust durch Reflexion beträgt hier 40 Proz. der Gesamtstrahlung und ist ebenso wie beim Aluminium nicht merklich von der Dicke abhängig.

Silber.

Da hier nur wenige Dicken zur Verfügung standen, die einigermaßen lochfrei waren bei genügender Durchlässigkeit für die Kathodenstrahlen, so konnten leider nur eine geringere Zahl einwandsfreier Messungen ausgeführt werden. Denn wenn zwar die eingeführten Korrektionen zu guten Näherungswerten

führen, werden doch die Resultate sehr unsicher, wenn einmal die Gesamtfläche der Löcher $^1/_4$ der ganzen Metallfläche ausmacht, wie das hier manchmal vorkam; denn dann ist die Voraussetzung sicher unrichtig, daß die übrige Metallschicht von homogener Dicke wäre. Ich half mir in der Weise, daß ich mehrere mit der Wage nahezu gleichdick gefundene Blättchen einzeln auf Absorption untersuchte, an jedem einzeln die Korrektionen anbrachte und aus den entsprechenden Versuchsdaten dann das Mittel nahm. Diese Mittel erst sind bei den beiden ersten Dicken verzeichnet; ihre Abweichungen betrugen im Maximum 9 Proz.

Tabelle XIII.

Nr.	d cm	Bem.	J_0	J_m	J_0/J_m	Hieraus	J_m/J'_m	α	Aus J_0/J_m α_0
1	0,0000185	1 $^1/_4$	2,262	1,010	2,240				
2	0,000037	2 $^1/_4$	2,264	0,713	3,176	1 u. 2	1,374	17176	43550
3	0,000075	1 $^1/_{10}$	2,265	0,383	5,910	2 u. 3	1,861	16787	31200
4	0,000075	1 $^1/_{10}$	2,265	0,377	6,008	2 u. 4	1,891	17219	23660
5	0,000202	1 0	5,347	0,095	56,223	4 u. 5	9,358	17470	19920
							Im Mittel	17163	29580

Erst bei Dicken von 0,0002 cm ab wäre die Reflexion zu vernachlässigen, die anfänglich den Absorptionsvorgang so sehr übersteigt, daß der gesuchte Absorptionskoeffizient etwa 2,5 mal so groß erscheinen würde. Demgegenüber deutet die gute Konstanz der Werte α darauf hin, daß die Versuchsergebnisse mit genügender Sicherheit den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen müssen.

Tabelle XIV.

d cm	J_0/J_m	J_0/J_m korrigiert	$e^{\alpha d}$	k_μ
0,000037	3,176	3,113	1,887	0,434
0,000075	5,910	5,738	3,561	0,419
0,000075	6,008	5,833	3,561	0,430
0,000202	56,223	54,060	32,039	0,448
			Im Mittel	0,433

Die Reflexion überschreitet diejenige am Blattmetall nur sehr unbedeutend; einen Dickeneinfluß lassen die um 6,7 Proz. schwankenden Werte nicht erkennen.

Gold.

Sehr gute Konstanz der Beobachtungswerte ließ das Gold erwarten, dessen Dicke eine sehr gleichmäßige war, und das in den dünnen Schichten, welche allein der Messung zugänglich waren, nur in manchen Fällen vereinzelte kleine Löcher zeigte, deren Fläche nur etwa $^1/_{200}$ der Gesamtfläche ausmachte und deshalb kaum eine merkliche Korrektion erforderte. Von Interesse war die Untersuchung äußerst dünner, schön blaugrün durchscheinender Häutchen, deren Dicke nur 0,0000077 cm betrug, und die vollkommen lochfrei benutzt werden konnten. In den gegenwärtigen Versuchen habe ich mich allerdings mit der durch Kombination zweier Blättchen resultierenden Dicke begnügt. (Im übrigen vgl. 28 u. 32). Da Gold sehr leicht durch Quecksilberdämpfe verändert wird, erwies sich hier das Einbringen größerer Goldblättchen zur Absorption dieser Dämpfe und die Beschränkung des Versuches auf kurze Dauer als notwendig.

Tabelle XV.

Nr.	d cm	Bem.	J_0/J_m	Hieraus	J_m/J'_m korrigiert	α	Aus J_0/J_m α_0
1	0,0000154	2 0	2,782				
2	0,0000334	1 0	4,650	1 u. 2	1,621	26835	66370
3	0,0000668	2 0	12,287	2 u. 3	2,476	27145	45960
4	0,0001007	1 0	32,384	3 u. 4	2,485	27254	37510
5	0,0001330	1 0	81,672	4 u. 5	2,478	27170	34490 33060
					Im Mittel	27101	43470

Es ist hierzu zu bemerken, daß die in Kolumne 6 verzeichneten Werte nicht direkt die Verhältnisse der J_m zweier benachbarter Dicken ausdrücken, sondern daß daran eine kleine Korrektion angebracht wurde, welche eine späterhin noch zu beschreibende (32) Versuchsanordnung nahelegte, aus der die Tatsache hervorging, daß die Reflexionskoeffizienten für benachbarte Dicken nicht genau dieselben Werte besitzen.

Tabelle XVI.

d cm	J_0/J_m	J_0/J_m korrigiert	$e^{\alpha d}$	k_μ
0,0000154	2,782	2,727	1,518	0,481
0,0000334	4,650	4,558	2,472	0,496
0,0000668	12,287	11,929	6,111	0,528
0,0001007	32,384	31,138	15,113	0,554
0,0001330	81,672	77,782	37,343	0,560

Im Verein mit späteren Beobachtungen (32) zeigt sich hier sehr auffällig eine Abhängigkeit der Reflexionskoeffizienten von der Dicke, die allerdings gegen Erwarten bis zu relativ großen Dicken fortschreitet, für die bei den anderen Metallen kein Anzeichen einer solchen Abhängigkeit gefunden war. Die Vermutung, daß die bei größeren Dicken beobachtete Zunahme von k_μ auf Oberflächenreflexionen der aufeinandergelegten Blättchen, wie etwa unter Nr. 3, zurückzuführen wäre, bestätigt sich nicht, da auch weiterhin eine Zunahme zu konstatieren ist, wo nur einzelne Blättchen vorliegen. Es scheint der Gedanke berechtigt, daß die beobachtete Beeinflussung der in die Oberfläche eingedrungenen Quanten wohl speziell den Molekülen des Goldes zuzuschreiben sei, so daß hier ein Einfluß der Dicke noch merkbar bleibt, wo dies für die anderen Metalle nicht mehr der Fall ist.

24. Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse können wir zunächst das Folgende schließen:

Fallen Kathodenstrahlen vom Fenster einer Entladeröhre auf ein zur Erde geleitetes Metallblättchen, und werden die durchgehenden Quanten mit dem Paraffinkondensator gemessen, so kann der Absorptionskoeffizient nicht nach der einfachen Formel (13) berechnet werden. Man würde auf diese Weise zu Werten kommen, die für dünne Blättchen sehr hoch liegen und sich allmählich einer niedrigen, wohl als konstant anzunehmenden Größe nähern. Dagegen ist anzunehmen, daß beim Auftreffen der Strahlen auf die Oberfläche des Metalles ein gewisser Bruchteil der Anfangsstrahlenmenge durch einen der Reflexion ähnlichen Vorgang zurückgehalten wird und nicht in das Metall eintritt. Die Größe dieses Bruchteiles ist

experimentell bestimmt für Aluminium, Blattmetall, Silber und Gold. Sie erscheint bei den allerkleinsten Schichten von deren Dicke abhängig, am auffallendsten bei Gold, wo der Nachweis für Dicken gelang, die bei den anderen Metallen kaum mehr die Reflexion beeinflußten. Die gefundenen Absorptionskoeffizienten sind konstant innerhalb eines Dickenbereiches, in dem die Dicken um etwa das Zehn-, die durchgelassenen Intensitäten um das Hundertfache des kleinsten Wertes schwanken.

b) Der Käfigkondensator.

25. Wenn zwar die genügende Konstanz der im vorhergehenden beschriebenen Beobachtungen darauf hinweist, daß die der Rechnung zugrunde gelegten Annahmen in der Tat erfüllt zu sein scheinen, so lag doch der Gedanke nahe, die Versuche auch in einer Weise anzustellen, die Annahmen über mehrfache Reflexionen etc. entbehrlich macht. Dies trifft bei der Verwendung des Faradayschen Käfigs zur Messung der direkten und der von den Metallblättchen durchgelassenen Strahlenintensität zu und gibt uns im weiteren außerdem ein Mittel, Anhaltspunkte für die der theoretischen Erwägung schon zugrunde gelegte Erscheinung der sekundären Emission zu gewinnen. Trotz der Benutzung blanker Metallflächen zur Aufsammlung der negativen Ladungen, mußte die Methode vollkommen störungsfreie Resultate bieten, da der Käfig in der Versuchsröhre einem hinreichend guten Vakuum ausgesetzt werden konnte, daß Leitendwerden des Gasrestes als völlig beseitigt gelten kann.

26. Der in Fig. 4 skizzierte Apparat besteht im wesentlichen aus einer blanken Metallbüchse aus Messing, deren oberer Deckel eine zentrale Öffnung von 7 mm besitzt. Die ganze Büchse ist isoliert im Innenraum einer ebensolchen, etwas weiteren Messingbüchse, die dauernd geerdet ist und elektrische Störungen von außen abschirmen soll. Über dem Deckel des Schutzkäfigs liegt, ebenfalls isoliert, eine dünne Messingscheibe m mit 1,2 cm weiter Öffnung zentrisch zur Achse des Apparats; sie wird durch einen zwischen den beiden Büchsen im Inneren eines dünnen geerdeten Metallröhrchens isoliert laufenden Draht mit dem Meßinstrument verbunden. Über den Vorderteil dieses ganzen Apparates wird bis zu einem festen

Anschlag *d* ein Metalldeckel *D* geschoben, der, ebenfalls geerdet, die isolierten Teile des Instrumentes zusammen mit der schon beschriebenen Hülle vollständig einschließt. Zum Durchtritt der Kathodenstrahlen und zur Aufnahme der Metallblättchen besitzt dieser Deckel eine zentrale 4 mm weite Öffnung *o*, über die, durch kleine Nieten markiert, eine dünne Messingscheibe mit gleichgroßer Öffnung zum Festhalten der Blättchen aufgelegt ist. Zwei $^1/_2$ mm breite, seitliche Schlitze, am Deckel gestatten den schiefer laufenden Strahlen Zutritt zur bezeichneten Messingscheibe *m*, die auf diese Weise als Kontrollkondensator verwendet wird, indem dann jeder im zentralen Teil des Apparates gemessenen Strahlenintensität eine entsprechende Intensität an der Kontrollscheibe sich zuordnet, in der Weise, daß der Quotient beider unabhängig wird von der Anfangsintensität. Es ist auch hier Sorge getragen, daß der Boden des Deckels möglichst dünn und die Wände der zentralen Öffnung scharf sind, damit keine Strahlen dort verloren gehen. Der Zwischenraum zwischen der Öffnung des Käfigkondensators und der oberen Öffnung des Deckels betrug nur 1 mm, damit auch die sehr diffus von dieser Öffnung oder dem es bedeckenden Blättchen ausgehenden Strahlen noch ungehindert in die Käfigöffnung gelangen können. Ein am Deckel befestigtes Röhrchen, das mit seiner Unterfläche den geerdeten Metallboden berührte, wenn der Deckel eingeschoben war, verhinderte die Beeinflussung der Kontrollplatte oder des Käfigkondensators durch Strahlen, die von der ihnen nicht zugeordneten Öffnung diffus ankommen könnten. Die ganze Vorrichtung ist an dieselbe Stelle in die Versuchsröhre eingesetzt worden, wo sich zuvor der Paraffinkondensator befand, und ihre Lage war mit Hilfe des Glasschliffes immer exakt einzuhalten.

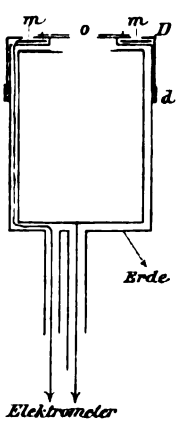


Fig. 4.

27. Tritt ein Kathodenstrahlenbündel von der Anfangsintensität i_0 durch die obere Öffnung des Deckels in den Käfig ein, so wird fast die Gesamtmenge dort absorbiert und mit dem Elektrometer gemessen werden. Nur ein kleiner Bruch-

teil wird wieder zur Austrittsöffnung gelangen und deshalb verloren gehen. Derselbe stellt sich dar durch den Ausdruck

$$i_0\left(1 - \frac{l}{\sqrt{l^2 + \varrho^2}}\right),$$

wenn l die Länge und ϱ der Öffnungsradius des Käfigs ist. Für den beschriebenen Käfig beträgt dieser Verlust genau 1 Proz. ($l = 2{,}5$ cm, $\varrho = 0{,}35$ cm) und soll bei allen folgenden Betrachtungen schon als berücksichtigt gelten. Dann mißt also der Ausschlag des Elektrometers die ganze ankommende Strahlung. Das Entstehen sekundärer Strahlung im Inneren des Käfigs kommt nicht in Frage, da die von einem Punkt ausgehenden Strahlen nach einem anderen Punkt desselben Apparatteiles zielen und deshalb der einen Stelle genau dieselbe Elektrizitätsmenge zuführen würden, die sie einer anderen entziehen. Zunächst ist demnach zu schreiben: $J_0^k = i_0$.

Wird jetzt die obere Öffnung des Apparates mit einem Metallblättchen bedeckt, so ist nach den früheren Erwägungen (14) an dessen Rückseite die Intensität

$$J = i_0(1 - k) \cdot e^{-\alpha d} \cdot \{1 + \sigma\}$$

zu erwarten. Diese gesamte Intensität wird aber mit dem Käfigkondensator gemessen, wenn wieder die Korrektion wegen eines kleinen Verlustes durch die Eintrittsöffnung angebracht ist. Wir gewinnen sonach für unsere Messungen die Beziehung

$$\frac{J_0^k}{J_m^k} = \frac{e^{\alpha d}}{(1 - k_\mu)\{1 + \sigma_\mu\}}.$$

Da α bekannt und auch hier nach der Methode aufeinanderfolgender Dicken ohne Kenntnis von k_μ und σ_μ zu finden ist, würde sich aus der abgeleiteten Beziehung, falls auch hier die Tatsachen den Voraussetzungen entsprächen, die Größe σ_μ ergeben, die anzeigt, welcher Betrag von sekundärer Strahlung an der Rückseite des Metalles zur Emission kommt, ausgedrückt in Prozenten der sie erzeugenden Primärstrahlung. Der Wert von k_μ wäre den schon mitgeteilten Resultaten zu entnehmen.

28. Die Messungen sind in derselben Weise in Angriff genommen worden, wie schon beim Paraffinkondensator beschrieben. Insbesondere geben die Werte J_0^k und J_m^k wieder die Mittel sehr nahe miteinander übereinstimmender Quotienten des für den Hauptkondensator und den Kontrollkondensator erhaltenen Elektrometerausschlages. Die besprochene Korrektion ist an den mitzuteilenden Werten schon angebracht. Für σ_μ gilt dann

$$\sigma_\mu = \frac{e^{\alpha d}}{\frac{J_0^k}{J_m^k} \cdot (1 - k_\mu)} - 1 .$$

In der letzten Kolumne sind die aus benachbarten Dicken berechneten Werte von α verzeichnet.

Aluminium.

Es wurden, wo dies möglich war, genau dieselben Blättchen benutzt wie früher, so daß der Vergleich keinerlei Schwierigkeiten bereitet. Für α ist 4426 und für $k_\alpha = 0{,}172$ zugrunde gelegt (23).

Tabelle XVII.

Nr.	d cm	J_0^k/J_m^k	$e^{\alpha d}$	σ_α	Aus	$J_m^k/J_m^{k'}$	α
1	0,000284	3,774	3,514	0,124	1 u. 3	1,823	4435
2	0,000293	3,840	3,656	0,150	1 u. 4	3,609	4421
3	0,0004195	6,880	6,398	0,123	2 u. 4	3,547	4450
4	0,000574	13,623	12,846	0,138	4 u. 5	3,675	4392
5	0,000870	50,064	46,980	0,133			
			Im Mittel	0,134			4424

Der auf ganz andere Weise erhaltene Wert des Absorptionskoeffizienten stimmt mit dem früher gefundenen sehr gut überein. Außerdem findet sich, daß der primäre Strahl beim Austritt aus der Hinterfläche des Aluminiums daselbst eine sekundäre Strahlung veranlaßt, deren Größe etwa 13 Proz. von der Intensität des Primärstrahles beträgt. Es ist zu vermuten, daß sie in Wirklichkeit noch etwas größer sein wird,

da wohl ein kleiner Teil dieser Sekundärstrahlen infolge ihrer großen Diffusion nicht in den Käfig gelangt.

Nichtmetalle wie Glimmer sind nach dieser Methode aus den schon bezeichneten Gründen nicht untersucht worden. Aus einem äußerlichen Grunde mußte auch die Untersuchung von Blattmetall unterbleiben.

Silber.

Tabelle XVIII.

Nr.	d cm	J_0^k/J_m^k	$e^{\alpha d}$	σ_μ	Aus	$J_m^k/J_m^{k'}$	α
1	0,000037	2,799	1,887	0,189			
2	0,000075	5,312	3,561	0,182	1 u. 2	1,898	17320
3	0,000111	10,066	6,720	0,181	2 u. 3	1,895	17276
4	0,000202	47,334	32,039	0,194	3 u. 4	4,702	17011
			Im Mittel	0,186			17202

Während sich der frühere Absorptionskoeffizient bestätigt, ergibt sich an der Antrittsfläche des Kathodenstrahles eine Sekundärstrahlung, die 18 Proz. von der sie erzeugenden primären Strahlung beträgt, also etwas größer ist als bei Aluminium.

Gold.

Der den folgenden Berechnungen von σ_μ zugrunde liegende Wert von α ist 27101, und k_μ ist der früheren Beobachtung entsprechend mit der Dicke variabel eingesetzt.

Tabelle XIX.

Nr.	d cm	J_0^k/J_m^k	$e^{\alpha d}$	σ_μ	Aus	$J_m^k/J_m^{k'}$	α
1	0,0000077	1,939	—	—			
2	0,0000154	2,523	1,518	0,159	1 u. 2	1,262	30220
3	0,0000334	4,245	2,472	0,156	2 u. 3	1,631	27200
4	0,0000668	11,325	6,111	0,143	3 u. 4	2,467	27038
			Im Mittel	0,153			27119

Die Werte der siebenten Kolumne haben eine Korrektion erfahren, welche die ungleiche Reflexion an den Blättchen berücksichtigt. Das Mittel aus den beiden letzten Werten der α entspricht dann gut dem früheren Wert. Die für das verdünnte Goldhäutchen erhaltene Zahl von 30220 wurde nicht berücksichtigt, da ihre Größe darauf hinweist, daß sich dabei die Kathodenstrahlen wohl noch nicht als vollkommen homogen erweisen, indem hier noch merklich diejenigen kleinen Geschwindigkeiten durchzutreten scheinen, die früher in kleiner Menge nachgewiesen waren. Daß aber der Unterschied des Wertes von α nur sehr unbedeutend ist, deutet wieder darauf hin, daß die in Betracht kommende Strahlenmenge eine sehr geringe ist. Wenn die auf diese Weise angenommene schwächere Absorption der Strahlen durch das dünnste Blättchen sich in einem *größeren* Absorptionskoeffizienten bemerkbar macht, so ist dies erklärlich, wenn nur geschlossen wird, daß sich die größere Durchlässigkeit ausschließlich auf das dünnste Blättchen beschränkt; dann ist J_m^k zu groß und infolgedessen α. Bemerkenswert ist das für das dünnste Blättchen erhaltene Resultat noch nicht insofern, als es zeigt, daß die sekundäre Strahlung gegenüber der durch Absorption verloren gegangenen Primärstrahlung derart hervortreten kann, daß dadurch das Vorhandensein einer Absorption nicht zu bestehen scheint. Beobachtet wurde für das dünnste Goldblättchen eine durchtretende Intensität von 1,620 bei einer Anfangsintensität von 3,142. Nehmen wir als Reflexionskoeffizienten den beinahe zutreffenden Wert von 0,48 an, so würde nur eine Strahlenmenge von 1,634 ins Blättchen eintreten können. Da aber beim Austritt noch 1,620 zur Beobachtung kommen, wäre so gut wie nichts absorbiert. In diesem Fall wird die durch Absorption verschwindende Quantenmenge gerade aufgewogen durch die infolge der Sekundärstrahlung neu hinzukommende.

29. Wir gewinnen nach diesen Beobachtungen die Erkenntnis, daß auch die schnellen in der Arbeit benutzten Kathodenstrahlen beim Durchqueren fester Medien eine sekundäre Strahlung auslösen, die nicht mit dem Paraffinkondensator wahrnehmbar war, also eine geringe Geschwindigkeit besitzen muß, deren Bestimmung noch die Aufgabe wäre. Die Größe

der sekundär emittierten Quantenmenge scheint in gewisser Weise abzuhängen von der Natur der Substanz, derart, daß Silber sich am wirksamsten, Aluminium am wenigsten wirksam erweist.

30. Während die bis jetzt erhaltenen Daten uns nur einen Einblick geben in die Verhältnisse an der Hinterfläche der Metallblättchen, mußte noch das Studium der Erscheinungen an der von Kathodenstrahlen getroffenen Vorderseite von Interesse sein. Einen Anhaltspunkt hierfür gewinnt man aus den Überlegungen des Abschnittes (14), wo gezeigt ist, daß sich die an der Metalloberfläche emittierte Strahlenmenge wohl zusammensetzen muß aus einem primären und einem sekundären Teil. Den ersteren aber haben die Beobachtungen mit dem Paraffinkondensator ergeben, so daß nur noch die Frage nach dem zweiten Teil bestehen bleibt. Fällt nun ein Primärstrahl auf die Oberfläche eines mit dem Elektrometer verbundenen und vorher mit diesem geerdeten Metalles, so wird die von dem Metall aufgenommene negative Ladung $J = i_0 (1 - (k + \lambda))$ sein.[1]) Ist außerdem die Anfangsintensität bekannt, so findet sich hieraus $(k + \lambda)$, woraus nach Einsetzen des früher gefundenen k sich der Koeffizient für die Sekundärstrahlung ohne weiteres ergibt. Von Interesse mußte für die vorliegende Arbeit besonders die Reflexionserscheinung an den für die Absorptionsversuche benutzten, noch gut durchlässigen Metallblättchen sein. Daß solche Versuche im Berliner physikalischen Institut in Angriff genommen wären, gibt Hr. Warburg[2]) an. Da mir leider hierüber noch keine Resultate bekannt geworden sind, und die Kenntnis der Erscheinungen für meine Beobachtungen notwendig erschien, habe ich selbst Beobachtungen in folgender Weise angestellt.

31. Der benutzte Apparat ist der schon beschriebene Käfigkondensator, dessen oberer Deckel rund um die 7 mm weite Auffangeöffnung eine schmale Rinne besaß, in welche mit der Öffnung genau gleichweite Metallringe eingepreßt werden

1) Störungen, wie sie Hr. Starke (Wied. Ann. **66.** p. 49. 1898) beim Isolieren seiner Metalle findet, traten hier nicht auf; es erklärt sich dies aus der Reinheit der Versuchsbedingungen.

2) E. Warburg, Verh. Phys. Ges. **4.** p. 22. 1904.

konnten. Die beiden Ringe ließen in ihrer Mitte eine 6 cm weite Öffnung, die derart mit dem zu untersuchenden Metallblättchen bedeckt werden konnte, daß seine Ebene genau in die Ebene der Käfigöffnung zu liegen kam. Metalle größerer Dicke waren in die Rinne der Öffnung passend genau abgedreht und ihre Oberfläche glatt poliert. War nun der Käfig offen, so wurde i_0 gemessen — der Kontrollkondensator wurde wie früher benutzt —; war die Öffnung in der geschilderten Weise bedeckt, so war der Elektrometerausschlag bei Verbindung mit dem Käfig ein Maß für die vom Blättchen nicht emittierte Strahlenmenge. Dabei spielte die Absorption im Metall keine Rolle, da die absorbierte Quantenzahl ebensogut wie die hinten noch durchgelassene von dem Käfig aufgenommen und dem Elektrometer zugeführt wurde. Die Messungsresultate ergeben demnach exakt die Menge

$$J = i_0 (1 - (k + \lambda)),$$

gleichgültig ob das Metall vollkommen absorbiert oder noch teilweise durchlässig ist. Die Sekundärstrahlung von der Rückseite spielt keine Rolle dabei. Aus den beiden Intensitäten J und i_0 aber ist λ zu berechnen nach der Formel

$$\lambda = 1 - k - J/i_0 .$$

32. In der folgenden Tabelle sollen zunächst die so gefundenen Werte von $(k + \lambda)$ zusammengestellt werden. Es ist noch zu bemerken, daß für den seltenen Fall nicht vollkommen lochfreier Blättchen die entsprechende Korrektion angebracht ist. Da der Abstand der Einlaßöffnung o von der Metalloberfläche nur 1 mm beträgt, tritt der größte Teil der reflektierten Quanten durch diese Öffnung nach außen und beeinträchtigt den Ausschlag nicht weiter. Die andere, die Hinterfläche des oberen Deckels treffende Strahlung ist fast unschädlich gemacht durch Belegen dieser Fläche mit dünnem Blattaluminium, das nur einen geringen Bruchteil reflektiert. Der trotzdem noch gegen das Metallblättchen hingeworfene Rest, welcher den Ausschlag zu groß, d. h. die Reflexion zu klein erscheinen ließe, ist mit $1^1/_2$—2 Proz. als Korrektion aus den Dimensionen des in Betracht kommenden Raumes bestimmt und in Rechnung gesetzt worden.

Tabelle XX.

Metall	Dicke	i_0	J	$k_\mu + \lambda_\mu$	Mittel
	cm				
1. Aluminium	0,0001828	2,995	2,113	0,302	
„	0,000284	2,995	2,091	0,309	0,304
„	0,0430	3,057	2,155	0,302	
2. Blattmetall	0,000091	3,026	1,394	0,544	
„	0,00028	3,026	1,346	0,560	0,548
„	0,0430	3,025	1,404	0,541	
3. Silber	0,000018	3,026	1,170	0,618	0,618
„	0,00042	3,026	1,115	0,635	0,636
„	0,043	3,026	1,111	0,637	
4. Gold	0,0000077	3,020	1,229	0,598	0,598
„	0,0000334	3,026	1,130	0,627	0,627
„	0,0000668	3,020	1,025	0,665	0,665
„	0,000170	3,026	0,901	0,705	0,705
„	0,044	3,026	0,900	0,706	

Es ergibt sich das beachtenswerte Resultat, daß bei allen Metallen eine starke Verminderung der Anfangsstrahlung i_0 auftritt, wenn die Käfigöffnung bedeckt wird, und daß diese Verminderung auf eine Emission an der getroffenen Vorderfläche zu rechnen ist, die mit einer Reflexion vergleichbar erscheint. Diese Reflexion ist mit wachsender Dichte der untersuchten Metalle größer, aber durchaus nicht proportional. Im allgemeinen zeigt sich ferner, daß die Reflexion in den meisten Fällen von der Dicke der reflektierenden Schicht unabhängig ist, d. h. daß die Erscheinung lediglich auf die Oberfläche beschränkt zu sein scheint. Nur bei sehr geringen Dicken und den schwersten Metallen scheint ein merkbares Zurückwerfen der Quanten aus dem Innern zu bestehen, indem wir beim Silber vielleicht eine kleine Abnahme der Zurückwerfung bei der kleinsten Dicke wahrnehmen, während das dichte Gold ganz erhebliche Unterschiede aufweist. Man erkennt, daß das dünnste Gold sogar noch weniger reflektiert als das Silber, daß aber mit der Dicke eine starke Zunahme erfolgt, die bei 0,0001 cm erst still zu stehen scheint. Um nun die Gesamtwirkung von primärer Reflexion und sekundärer Emission auseinander zu halten, sind die erhaltenen Daten mit den Werten von k_μ zu vergleichen, die sich früher ergaben.

Tabelle XXI.

k_μ primäre Reflexion, λ_μ sek. Emission an der Vorderfläche, σ_μ an der Hinterfläche.

Metall	$k_\mu + \lambda_\mu$	k_μ	λ_μ	σ_μ
Aluminium	0,304	0,172	0,132	0,134
Kupfer	0,548	0,407	0,141	—
Silber	0,618	—	—	
„	0,636	0,433	0,203	0,186
Gold	0,598	—	—	
„	0,627	0,496	0,131	0,153
„	0,665	0,528	0,137	
„	0,705	0,560	0,145	

Der Vergleich zeigt, daß die in früheren Fällen von anderen Beobachtern und auch die im gegenwärtigen Falle als reflektiert betrachtete Quantenmenge nur teilweise eine Zurückwerfung primärer Strahlung bedeutet, daß ein ziemlich großer Teil auf sekundäre Emission zu rechnen ist. Vergleicht man die für diese Emission an der Vorder- und Hinterfläche des Blättchens gefundenen Konstanten, so stimmen diese nahezu überein; dieses von vornherein wahrscheinliche Resultat läßt sich so aussprechen: Das Hindurchfahren primärer Kathodenstrahlen durch die Atome der Materie — die an Metallen speziell gewonnene Erfahrung kann wohl ohne weiteres verallgemeinert werden — hat den Austritt negativer Quanten nach allen Richtungen in annähernd gleicher Zahl zur Folge. Von der Substanz ist die emittierte Quantenmenge in geringem Maße abhängig; sie scheint für Aluminium, Blattmetall und Gold annähernd dieselbe zu sein, Silber dagegen erscheint wirksamer. Betrachtet man die Veränderlichkeit der $k_\mu + \lambda_\mu$ mit der Dicke, besonders bei Gold, so zeigt sich, daß diese Abhängigkeit sich lediglich auf die Reflexion der primären Strahlen bezieht, und daß die durch Subtraktion der beiden auf so ganz verschiedene Art gewonnenen Reflexionsgrößen $(k_\mu + \lambda_\mu)$ und k_μ erhaltene Sekundäremission nahezu von der Dicke unabhängig erscheint. Auch dieses Resultat ist zu erwarten gewesen, wenn man für die sekundären Strahlen nur eine langsame Geschwindigkeit voraussetzt, die ihre sofortige Absorption schon in den allerdünnsten Schichten verursachen

würde, so daß also nur die in den äußeren Schichten erzeugten Quanten zur Emission kommen.

c) Der blanke Metallkondensator.

33. Die gute Übereinstimmung der bis jetzt mitgeteilten Versuchsresultate untereinander und mit den Forderungen der theoretischen Erwägungen, die an den Anfang gestellt worden sind, berechtigt zur Überzeugung, daß unsere Erwägungen den Tatsachen vollkommen entsprechen. Trotzdem wurde noch eine weitere Methode in den Bereich der Untersuchungen gezogen, welche in gewisser Weise die Summe aller vorher erzielten Resultate in sich vereinigt und dadurch eine Kontrolle aller vorher bestimmten Daten abgeben mußte. Zugleich wurde diese Methode auf ein möglichst umfassendes Dickenbereich ausgedehnt und besondere Sorgfalt auf eine nochmalige exakte Bestimmung der Absorptionskoeffizienten und ihre eventuelle Abhängigkeit von der Metalldicke verwandt.

34. Als Meßapparat benutzte ich jetzt den früher beschriebenen Paraffinkondensator, von dem die Paraffinschicht und die obere Aluminiumbelegung entfernt war, so daß die blanke Metallelektrode den einfallenden Primärstrahlen ausgesetzt war. Der den Apparat schützende Metalldeckel war mit seiner zentralen Öffnung bis auf 0,02 cm auf die Elektroden hingeschoben, damit der Zwischenraum zwischen Blättchen und Elektrode ein möglichst kleiner wurde. Die Quotienten aus Kontrollscheiben- und Hauptplattenladung waren wieder gut konstant für beliebige Schwankungen der Anfangsintensität.

35. Für eine richtige Deutung der mit dem Apparat zu erzielenden Messungen ist folgendes zu bemerken:

Bei offener Eintrittsöffnung am oberen Metalldeckel wird die durch die Hauptplatte abgeleitete negative Ladung ganz analog dem zuletzt für die Reflexionsbeobachtungen behandelten Fall sein

$$J_0 = i_0 [1 - (k_\alpha + \lambda_\alpha)],$$

worin sich der Index α auf Aluminium als Elektrode bezieht. Reflexionen am Deckel kommen hierbei wegen seiner großen Nähe so wenig in Betracht, daß die notwendige Korrektion von ca. $^1/_2$ Proz. meist zu vernachlässigen war. Ist die Öffnung

mit einem Metallblättchen von der Dicke d bedeckt, so wird an dessen Hinterfläche zunächst zum Austritt kommen:

$$i_0(1 - k_\mu)e^{-\alpha d} + \sigma_\mu i_0(1 - k_\mu)e^{-\alpha d};$$

diese Ladung gelangt auf die Elektrode und würde dort total zur Messung gelangen, wenn nicht ein gewisser Bruchteil

$$k_\alpha i_0(1 - k_\mu)e^{-\alpha d} + \lambda_\alpha i_0(1 - k_\mu)e^{-\alpha d}$$

davon zu subtrahieren wäre, der herrührt einmal von der Reflexion primärer Strahlen, das andere Mal von sekundärer Emission. Daß die langsamen Sekundärstrahlen ebenfalls reflektiert würden, ist nicht anzunehmen. Der reflektierte obige Teil gelangt zum Metallblättchen zurück und wird dort, soweit es Primärstrahlen sind, wieder zum Teil reflektiert und zugleich mit neu erzeugter Sekundärstrahlung zur Hauptelektrode gelangen. Da indes nur noch ein gewisser Prozentsatz dieser Quanten infolge der starken Diffusion meßbar werden wird und da außerdem noch weitere Reflexionen eventuell anzunehmen wären, bleiben wir bei dem letzterwähnten Ausdruck stehen und multiplizieren ihn mit einer Konstanten, die ähnlich wie beim Paraffinkondensator durch Überrechnen des noch zu erwartenden zu $^2/_3$ angenommen wurde. Da eine gewisse Ungenauigkeit dieses Wertes keine erheblichen Abweichungen hervorruft, genügt ein angenäherter Wert vollkommen. Die bei eingefügten Blättchen zu erwartende Quantenmenge wäre demnach

$$J_m = i_0(1 - k_\mu)e^{-\alpha d}\{1 + \sigma_\mu - (k_\alpha + \lambda_\alpha) + \gamma k_\alpha(k_\mu + \lambda_\mu)\},$$

und daraus ergibt sich nach Elimination von i_0

$$\frac{J_0}{J_m} = \frac{[1 - (k_\alpha + \lambda_\alpha)]e^{\alpha d}}{[1 + \sigma_\mu - (k_\alpha + \lambda_\alpha) + \gamma k_\alpha(k_\mu + \lambda_\mu)] \cdot (1 - k_\mu)}.$$

Werden dagegen die Werte von J_m für zwei benachbarte Dicken betrachtet, so findet sich

$$\alpha = \frac{1}{d' - d} \cdot \log \frac{J_m'}{J_m},$$

wo eventuell noch k_μ dann zu berücksichtigen ist, wenn seine Abhängigkeit von der Dicke konstatiert war.

Nach der Ermittelung der α-Werte habe ich die obige komplizierte Formel, die in der Tat alle die früher bestimmten

Konstanten enthält, in der Weise kontrolliert, daß nach Einsetzen des beobachteten J_0/J_∞ und der bekannten Werte von $(k + \lambda)$ und k die Größe σ_μ als Unbekannte ausgerechnet und mit den früheren Werten verglichen wurde. Dadurch ist dann die Richtigkeit sämtlicher Größen kontrolliert.

Es ist noch zu erwähnen, daß, um die Reflexionsvorgänge durch das Experiment richtig wiederzugeben, die untere Fläche des die Blättchen aufnehmenden Metalldeckels jeweils mit einem Blättchen vom gleichen Metall wie das untersuchte bedeckt wurde, damit die vorausgesetzte gleichartige Reflexion tatsächlich besteht.

36. Zu allen *Messungen*, die in der schon bekannten, überall gleichartigen Weise ausgeführt wurden, sind, soweit möglich war, dieselben Blättchen benutzt worden, wie früher. In jedem anderen Fall aber verbürgt die große Zahl der Variationen jede Genauigkeit der Dickenmessung wie der Absorptionsbestimmung. Die früher angedeutete Korrektion auf Lochfreiheit war auch hier in manchen Fällen nach denselben Überlegungen angebracht.

Aluminium.

Die benutzten Blättchen waren bis auf die zwei dünnsten lochfrei.

Tabelle XXII.

Nr.	d cm	Bem.	J_0	J_∞	J_0/J_∞	Aus	J_∞/J_∞'	α
1	0,0000664	1 $^1/_{10}$	2,264	1,7635	1,2838	1 u. 2	1,374	4785
2	0,0001328	2 „	2,119	1,201	1,764	3 u. 5	3,550	4573
3	0,000284	1 0	2,895	0,8583	3,378	4 u. 5	3,289	4442
4	0,000293	1 0	15,773	4,332	3,641	4 u. 6	3,468	4378
5	0,000561	1 0	2,264	0,189	11,977	3 u. 6	3,744	4505
6	0,000574	1 0	14,778	1,170	12,631	6 u. 7	3,679	4445
7	0,000870	1 0	10,144	0,2182	46,474	6 u. 8	3,603	4374
8	0,000870	1 0	15,340	0,337	45,520	5 u. 8	3,800	4320
9	0,001122	2 0	11,569	0,0798	144,978	8 u. 9	3,184	4596
10	0,001154	4 0	10,651	0,063	169,067	7 u. 9	3,119	4513
11	0,001428	3 0	15,776	0,0244	646,568	10 u. 12	3,793	4694
12	0,001436	1 0	15,776	0,0246	641,311	10 u. 11	3,824	4895
	—	—	—	—	—	9 u. 11	4,459	4885

Die Tabelle zeigt, daß die Absorptionskoeffizienten innerhalb des Dickenbereiches von 0,00013 bis 0,0011 cm konstant sind; das Mittel beträgt 4461. Erst bei noch größeren Dicken nimmt α etwas zu und würde dadurch eine kleine Abnahme an Geschwindigkeit der Strahlen anzeigen. Der für das dünnste Blättchen konstatierte größere Wert weist, wie schon einmal hervorgehoben, hin auf eine geringe Inhomogenität der benutzten Strahlen. Aus den mitgeteilten Elektrometerablesungen wird σ_a erhalten, wenn $k_a = 0{,}172$ und $k_a + \lambda_a = 0{,}304$ gesetzt wird.

Tabelle XXIII.

$\alpha = 4461.$ $\gamma = {}^2/_3$.

d cm	J_0/J_m	$e^{\alpha d}$	σ_a
0,000284	3,373	3,550	0,153
0,000293	3,641	3,695	0,122
0,000561	11,977	12,213	0,126
0,000574	12,631	13,119	0,142
0,000870	46,474	48,475	0,164
0,000870	45,520	„	0,145
0,001122	144,978	149,165	0,133
		Im Mittel	0,141

Blattmetall.

Tabelle XXIV.

Nr.	d cm	Bem.	J_0	J_m	J_0/J_m	Aus	J_m/J_m'	α
1	0,0000326	2 ${}^1/_5$	2,548	1,375	1,853	1 u. 2	1,203	11790
2	0,0000483	1 0	2,548	1,143	2,229	2 u. 3	1,774	11868
3	0,0000964	1 0	2,569	0,650	3,953	2 u. 4	13,130	11993
4	0,000263	1 0	18,378	0,628	29,264	3 u. 4	7,831	11972
5	0,000263	1 0	18,378	0,634	28,985	5 u. 6	24,473	12158
6	0,000520	1 0	18,524	0,0261	709,742	4 u. 6	24,241	12122
						Im Mittel		11984

Da σ_μ früher nicht bestimmt worden ist, gibt die folgende Messung die unkontrollierten Werte dafür zum erstenmal an. Daß dieselben aber einwandsfrei sind, dürfte die Übereinstimmung der σ-Werte für Aluminium dartun, wonach zu er-

warten ist, daß auch für Blattmetall keine Diskrepanz auftreten werde. Ein Zweifel daran erscheint um so unberechtigter, als das gefundene σ_μ auch nahezu mit dem für Blattmetall bestimmten λ_μ zusammenfällt.

Tabelle XXV.

$\alpha = 11936$. $\gamma = {}^2/_3$.

d cm	J_0/J_m	$e^{\alpha d}$	σ_μ
0,0000483	2,229	1,779	0,165
0,0000964	3,953	3,167	0,169
0,000263	29,264	23,084	0,154
0,000263	28,985	„	0,163
0,000520	709,742	532,860	0,111
			Mittel 0,152

Der für die größte Dicke erhaltene Wert von σ_μ stimmt wenig mit den anderen überein; dies scheint, wie schon die α vermuten lassen, darauf hinzudeuten, daß die Strahlen hier schon eine geringe Einbuße an Geschwindigkeit erlitten haben.

Silber.

Da die benutzten dünnen Silberblättchen ausnahmslos zahlreiche Löcher besaßen, lassen die gefundenen α-Werte bezüglich der Konstanz zu wünschen übrig.

Tabelle XXVI.

Nr.	d cm	Bem.	J_0/J_m	Aus	J_m/J_m'	α
1	0,000037	2 $^1/_5$	2,328	1 u. 2	1,820	16185
2	0,000075	1 $^1/_5$	4,238	2 u. 4	9,371	17481
3	0,000111	1 $^1/_5$	7,981	2 u. 3	1,883	17104
4	0,000202	1 0	39,720	3 u. 4	4,977	17685
5	0,000405	1 0	1743,710	4 u. 5	43,900	18630
						Mittel 17101

Hier findet sich ziemlich ausgesprochen wieder die Abhängigkeit von der Dicke; besonders deutlich ist die Zunahme von α bei dem dicksten Blättchen bemerkbar. Dieser Wert

ist deshalb bei der Berechnung des Mittels ausgeschlossen worden.

Tabelle XXVII.

$\alpha = 17101.$ $\gamma = {}^2/_3.$

d cm	J_0/J_m	$e^{\alpha d}$	σ_μ
0,000037	2,328	1,886	0,211
0,000075	4,238	3,561	0,248
0,000111	7,981	6,720	0,250
0,000202	39,720	32,039	0,207
			Mittel 0,229

Auffallend ist der verhältnismäßig große Wert von σ_μ, der aber in Übereinstimmung steht mit den früheren Ergebnissen.

Gold.

Von diesem Metall war eine größere Auswahl an verschiedenen Dicken vorhanden. Es sind deshalb wieder zahlreiche Beobachtungen angestellt worden.

Tabelle XXVIII.

Nr.	d cm	Bem.	J_0/J_m	Aus	J_m/J_m'	α
1	0,0000077	1 0	1,633	1 u. 2	1,256	29605
2	0,0000154	2 0	2,111	2 u. 3	1,628	27081
3	0,0000384	1 0	3,545	3 u. 5	2,496	27390
4	„	—	3,397	4 u. 6	2,593	28527
5	0,0000668	2 0	9,548	3 u. 6	2,484	27241
6	„	—	9,515	5 u. 7	2,520	27679
7	0,0001007	1 0	25,503	6 u. 8	2,391	26100
8	„	1 0	24,104	8 u. 9	2,426	26656
9	0,0001330	1 0	59,736	7 u. 10	2,443	26921
10	„	1 0	61,487			
						Im Mittel 27199

Eine Änderung von α mit der Dicke ist innerhalb des untersuchten Bereichs nicht zu konstatieren. Die Inhomogenität der Strahlen ist durch den großen Wert für das kleinste Blättchen ausgedrückt.

Tabelle XXIX.

$\alpha = 27199.$ $\gamma = {}^2/_3$.

d cm	J_0/J_m	$e^{\alpha d}$	σ_μ
0,0000154	2,111	1,519	0,184
0,0000834	3,545	2,476	0,182
„	3,897	2,476	0,224
0,0000668	9,548	6,132	0,160
„	9,515	„	0,163
0,0001007	25,503	15,187	0,138
„	24,104	„	0,192
0,0001330	61,487	37,610	0,174
			Im Mittel 0,177

Die einzelnen σ_μ schwanken zwar ziemlich beträchtlich; doch ist das Mittel mit früherem wohl vereinbar.

d) Der elektrisch geladene Metallkondensator.

37. Die nach den beschriebenen Methoden erhaltenen Resultate, insbesondere die für primäre und sekundäre Strahlen einzeln gemachten Aussagen basieren alle auf den beiden an den Anfang der Untersuchungen gestellten Merkmalen, daß

1. die Energie der sekundären Strahlung nicht von den Primärstrahlen stammt, sondern aus dem Innern des durchfahrenen Atoms, und daß

2. die Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen eine so geringe ist, daß dieselben den Paraffinkondensator nicht durchdringen.

Während die erste Unterscheidung auf reiner Definition beruht, ist die zweite vorangestellt worden auf Grund der Untersuchungen von Hrn. Lenard, aus denen hervorgeht, daß die Geschwindigkeit sich etwa innerhalb der Grenzen 0 und 12 Volt zu bewegen scheint. Sind nun die gegenwärtigen Beobachtungsresultate, besonders die Erscheinungen am Paraffinkondensator richtig gedeutet, so muß sich auch für die hier benutzten schnellen Primärstrahlen jener niedrige Wert der Sekundärgeschwindigkeit ergeben und außerdem dürfen Primärstrahlen von so geringer Geschwindigkeit, daß sie ebenfalls vom Paraffinkondensator in merklicher Menge zurückgehalten

würden, nicht vorkommen. Daß dies letztere in der Tat der Fall ist, kann aus der nahezu vollkommenen Übereinstimmung der mit Paraffin- und mit Metall- oder Käfigkondensator erhaltenen Absorptionskoeffizienten untereinander geschlossen werden. Besonders aber müßten die Werte von σ, die durch elektrische Beeinflussung der Strahlen sich erhalten lassen, wesentlich verschieden sein von den beispielsweise mit dem Faradayschen Käfig gewonnenen Werten, wo die Größe σ_μ unabhängig von einer Festsetzung der Geschwindigkeit nur gewonnen ist auf Grund der obigen Forderung 1.

38. Ich habe zur Klärung dieser Verhältnisse mit Benutzung des *blanken Metallkondensators* die folgenden Versuche ausgeführt.

Während die Fensteröffnung am Kopfe des Instrumentes unbedeckt war, wurde die zentrale Elektrode zusammen mit dem Elektrometer auf eine kleine Spannung negativ geladen und nach einigen Entladungen der Kathodenröhre die zurückbehaltene Quantenmenge gemessen; die Kontrollelektrode stand mit einem zweiten, geerdeten Elektrometer in Verbindung, und war in allen Fällen ungeladen. Elektrische Beeinflussung derselben durch die von der Hauptplatte ausgehenden Kraftlinien war durch ihre völlige Abtrennung durch abgeleitete Metallwände ausgeschlossen. Das erhaltene Resultat ist folgendes:

Elektrode Volt:	0	− 8	− 16	− 24	− 32
J_0 :	2,254	2,247	2,207	2,198	2,205

Man erkennt, daß negative Ladung auf die angesammelte Quantenmenge, d. h. auch auf die Reflexion keinen wesentlichen Einfluß hat. Es entweicht also auch bei vorher geerdeter Platte alle sekundäre Strahlung. Dies erklärt sich entweder daraus, daß ja durch die Bestrahlung immer eine kleine, die Ausstrahlung beschleunigende negative Ladung vorhanden ist, oder daß verzögernde Kräfte an der Oberfläche der Platte nicht merklich in Betracht kommen.

Ein positives Laden der Elektrode bei geöffnetem Fenster ist nicht angängig, da dabei infolge der starken Inhomogenität des Feldes nicht nur alle langsame Strahlung an der Platte festgehalten, sondern auch von anderweitig bestrahlten Flächen

herangezogen werden würde. Ein homogenes Feld besteht aber nach Bedecken des Fensters mit einem Metallblättchen. Dann gelten die früher entwickelten Formeln mit der Modifikation, daß bei negativ geladener Platte zwar die an ihr erzeugte sekundäre Strahlung ebenso entweicht wie ohne Ladung, daß aber die von der Hinterfläche des Blättchens emittierte sekundäre Strahlung nicht ankommt, wenn nur die angelegte Spannung deren maximale Geschwindigkeit erreicht. Bei positiver Ladung dagegen wird die letztgenannte Strahlung auf der Elektrode ankommen, während gleichzeitig die erstere auch festgehalten wird, wenn die Spannung hoch genug ist. Wir gewinnen auf diese Weise die Beziehung

$$a = \frac{J_m^+}{J_m} = \frac{1 + \sigma_\mu - k_a + \gamma \,.\, k_a\,(k_\mu + \lambda_\mu)}{1 + \sigma_\mu - (k_a + \lambda_a) + \gamma\, k_a\,(k_\mu + \lambda_\mu)},$$

$$b = \frac{J_m}{J_m^-} = \frac{1 + \sigma_\mu - (k_a + \lambda_a) + \gamma\, k_a\,(k_\mu + \lambda_\mu)}{1 - (k_a + \lambda_a) + \gamma\, k_a \,.\, k_\mu}.$$

Nach Einsetzen der bekannten Werte k und $(k + \lambda)$ kann aus jeder der beiden Formeln σ_μ berechnet werden. Für Aluminium läßt sich sowohl σ_a als k_a daraus finden als

$$\sigma_a = \frac{d\,r - c\,s}{r - (a-1)\,s} \quad \text{und} \quad k_a = \frac{c - d\,(a-1)}{r - s\,(a-1)},$$

wo

$$c = 1 - a + a\,(k_a + \lambda_a)$$

$$d = b - 1 - (k_a + \lambda_a)\,.\,(b-1)$$

und

$$r = \gamma\,(k_a + \lambda_a)\,[a - 1] + 1$$

$$s = \gamma\,(k_a + \lambda_a) - \gamma \,.\, b \,.\, k_a$$

gesetzt ist.

39. Es ist bei der Aufstellung der vorstehenden Beziehung eine so starke Ladung der Platte vorausgesetzt, daß die gesamte sekundäre Strahlung jeweils abgehalten oder gebunden wird. Diese Ladung gibt gleichzeitig ein Maß für die maximale Geschwindigkeit der Strahlung.

Aluminium.

Als das Fenster mit einem 0,0000664 cm dicken Blättchen bedeckt war, fanden sich beim Variieren der angelegten

Spannungen die folgenden Ausschläge, immer bezogen auf den Ausschlag 1 der konstanten Kontrollplatte.

Volt:	0	−8	−16	−24	−32
J_m:	1,766	1,532	1,484	1,473	1,491

und entsprechend

Volt:	0	+8	+16	+24	+32
J_m:	1,766	1,911	2,078	2,086	2,081

Die maximale Geschwindigkeit liegt danach zwischen 8 und 16 Volt. Ein ähnliches Resultat — weitere Variation der Spannung wurde nicht vorgenommen — ergab sich für alle übrigen Metalle. Zur Bestimmung von σ_μ genügte deshalb in allen Fällen der für 16 Volt erhaltene Ausschlag, der von demjenigen mit 32 Volt nicht wesentlich verschieden ist.

Tabelle XXX.

d cm	J_m	J_m^+	J_m^-	J_m^+/J_m	J_m/J_m^-	k_α	σ_α
0,0000664	1,766	2,078	1,484	1,177	1,190	0,157	0,127
0,0001328	1,097	1,300	0,919	1,185	1,193	0,150	0,131
					Mittel	0,154	0,129

Die Übereinstimmung der Resultate mit den früher angegebenen kann mit Rücksicht auf die mehr provisorischen Versuche im letzten Fall als eine leidliche bezeichnet werden.

Blattmetall.

Die benutzten Blättchen waren in der Dicke etwas inhomogen und nicht ganz lochfrei. Fehler sind indes ausgeschlossen, da die Resultate von der Dicke und der Absorption sich unabhängig erweisen.

Tabelle XXXI.

d cm	J_m	J_m^+	J_m^-	J_m^+/J_m	J_m/J_m^-	σ_μ
0,0000326	1,598		1,303		1,226	0,151
0,0000326	1,657	1,892		1,142		0,169
0,0000483	1,100		0,864		1,273	0,186
					Mittel	0,169

Gold.

Die mit drei Dicken angestellten Beobachtungen beziehen sich nur auf negative Ladungen.

Tabelle XXXII.

d cm	J_m	J_m^-	J_m / J_m^-	σ_μ
0,0000154	1,146	0,900	1,273	0,190
0,0000334	0,800	0,636	1,258	0,181
0,0000668	0,724	0,578	1,252	0,177
			Mittel	0,183

40. *Zusammenfassung.* Um die vorliegenden Resultate kurz zusammenzufassen, mögen zunächst die Absorptionsverhältnisse, wie sie ins einzelne der Untersuchung unterlagen, einer näheren Betrachtung unterworfen werden. Die folgende Tabelle gibt hierzu einen Überblick. Die Methode *a* bedient sich des Paraffin-, *b* des Käfig-, *c* des blanken Metallkondensators.

Tabelle XXXIII.

Absorptionskoeffizienten.

Substanz	Dickenbereich cm	Methode			Mittel
		a	*b*	*c*	
Aluminium	0,00013—0,00115	4426	4424	4461	4437
„	0,0014	—	—	4890	
Glimmer	0,00023—0,001	4762	—	—	4762
Blattmetall	0,000032—0,00052	11888	—	11984	11936
Silber	0,000018—0,0002	17163	17202	17101	17155
„	0,0004	—	—	18630	
Gold	0,000015—0,00013	27101	27119	27199	27140
„	0,0000077	—	30220	29605	

Die gefundenen Absorptionskoeffizienten erweisen sich als Konstante unabhängig von dem zu ihrer Ermittelung benutzten Apparat; Fehlerquellen, die in ungünstig konstruierter Apparatur ihre Ursache haben könnten, sind demnach als völlig vermieden zu betrachten. Da die Werte außerdem unabhängig sind von den unvermeidlichen Schwankungen der Anfangs-

intensität der Kathodenstrahlen, so stellen sie das wahre Bild des Absorptionsvorganges dar.

Die Zahlenwerte sind innerhalb der bezeichneten, ziemlich umfassenden Dickenbereiche unabhängig von der Dicke der durchstrahlten Schicht; ein merklicher verzögernder Einfluß der Atome der Materie auf die Strahlquanten besteht also nicht innerhalb dieses Bereiches. Nur bei den allerkleinsten Dicken, wie sie bei Aluminium und Gold mit einiger Sicherheit benutzt werden konnten, zeigt sich etwas vermehrte Durchlässigkeit, deren Ursache aber wenigstens zum Teil in einer geringen Inhomogenität der Strahlen liegen wird. Auf einen Geschwindigkeitsverlust weisen aber zweifellos die bei größeren Dicken beobachteten Zunahmen von α hin, die sich mit weiter wachsender Dicke wohl noch deutlicher markieren würden.

Mit diesen Resultaten scheinen von den bis jetzt bekannten Beobachtungen über den Durchgang der Kathodenstrahlen durch feste Körper nahezu nur diejenigen von Hrn. Lenard in Einklang, soweit es sich um die Frage einer Konstanz der Absorptionskoeffizienten für ein größeres Dickenbereich handelt. Zwar hat Hr. Lenard[1]) nicht nur für die hier untersuchten Dicken sondern auch für größere, bis 0,003 cm reichende Absorptionskoeffizienten gefunden, die keinen Gang mit der Dicke erkennen lassen; doch es dürfte wohl keinem Zweifel unterliegen, daß diese Abweichung von meinen Resultaten auf die Schwierigkeit zurückzuführen ist, mit denen Phosphoreszenzbeobachtungen ohne Kontrolle der Anfangsintensität der Strahlen der Erreichung großer Genauigkeit entgegentreten.

Demgegenüber wird von Hrn. Seitz[2]) für kleinste Variation der Dicken — auch innerhalb des von mir untersuchten Bereiches — eine beträchtliche Absorptionsverschiedenheit angegeben, ohne daß zwar eine Geschwindigkeitsabnahme der Strahlen durch direkte Messungen hätte konstatiert werden können. Auffallend ist außerdem, daß die Koeffizienten des Hrn. Seitz merklich kleiner sind als die von mir gefundenen und noch bedeutend viel kleiner als die Zahlen des Hrn. Lenard — für welche Funkenschlagweite die Geschwindigkeit

1) P. Lenard, Wied. Ann. **51**. p. 225. 1894; **56**. p. 255. 1895.
2) W. Seitz, Ann. d. Phys. **6**. p. 1. 1901.

gemessen wurde, gibt Hr. Seitz zwar nicht an. — Nun zeigt eine genaue Betrachtung der für Aluminium gegebenen Resultate des Hrn. Seitz, daß eine etwas andere Zusammenstellung[1]) seiner Werte jenen Dickeneinfluß teilweise bedeutend zurücktreten läßt. Beispielsweise findet sich, daß bei 4 cm Funkenlänge (zwischen Spitzen!) aus den Dicken 0,000319 und 0,000218 cm für α der Wert 3570 und weiterhin aus 0,000624 und 0,000319 cm für $\alpha = 3680$ folgt. Ebenso findet sich einmal aus 0,000912 und 0,000671 cm und 4,4 cm Funkenschlagweite $\alpha = 3520$, während sich aus demselben Dickenintervall bei 4,5 cm Funkenlänge $\alpha = 2570$ ergibt, ein Unterschied, der das hinzugefügte Resultat $\alpha = 1870$ bei 4,5 cm Funken und 0,000671 bis 0,000328 cm Dicke, sofern der kleinere Wert auf die geringeren Dicken zurückgeführt werden soll, als völlig illusorisch erscheinen lassen muß, wenn man noch etwa hinzunimmt, daß für das gleiche zuletzt erwähnte Intervall bei 4,4 cm Schlagweite $\alpha = 1880$ wird. Wenn trotzdem noch die in Rede stehende Abhängigkeit deutlich merkbar an manchen Stellen auftritt, so könnte man die Ursache in der Konstruktion des Apparates vermuten, wo sich die Blättchen in ziemlich großem Abstand von der auffangenden Wand finden, so daß eine mit der Dicke der Blättchen wachsende Quantenmenge infolge zunehmender Diffusion sich der Beobachtung entziehen mußte.

Durch direkte Beobachtung der durch ein Metallblättchen gegangenen und magnetisch abgelenkten Kathodenstrahlen, weist Hr. Leithäuser[2]) eine teilweise Geschwindigkeitsabnahme derselben nach, die mit zunehmender Blättchendicke größer wird und demnach verstärkte Absorption hervorrufen müßte. Je größer aber die Erzeugungsspannung der Strahlen wird, desto mehr tritt die Abnahme in den Hintergrund und zwar bei dünnen Aluminiumblättchen schon sehr merklich bei der Steigerung der Spannung auf 17000 Volt, der oberen von Hrn. Leithäuser eingehaltenen Grenze. Die notwendige Konsequenz daraus scheint die zu sein, daß für Geschwindigkeiten, wie sie etwa der doppelten Entladespannung entsprechen, als

1) Spezifische Eigenschaften scheinen den mitgeteilten Werten nicht anzuhaften, die es verbieten würden, eine andere Gruppierung derselben vorzunehmen.

2) G. E. Leithäuser, Diss. Berlin 1903; Ann. d. Phys. 15. p. 288. 1904.

im Maximum von Hrn. Leithäuser angewandt wurde, innerhalb eines von mir als konstant bezeichneten Dickenbereiches eine Geschwindigkeitsabnahme so geringfügig erscheinen wird, daß sie überhaupt nicht in die Erscheinung tritt. Dann *muß*[1]) ein Geschwindigkeitsverlust und nur deshalb der Beobachtung *entgehen*, weil er überhaupt nicht merklich vorhanden ist. Während danach die vorliegenden Beobachtungen meiner Ansicht nach eine gute Bestätigung der aus der Leithäuserschen Arbeit zu ziehenden Schlußfolgerungen bedeuten, scheint dies mit den von Hrn. Leithäuser selbst ausgeführten Absorptionsmessungen nicht der Fall zu sein, da sich nach einer einfachen Umrechnung der angegebenen Durchlässigkeiten[2]) durchweg Absorptionskoeffizienten ergeben, die für die größere Dicke um etwa 15 Proz. kleiner sind als für das dünnere Blättchen. Beispielsweise findet sich für 16500 Volt der Wert $\alpha = 6150$ für die Aluminiumdicke 0,00018 cm, während für die doppelte Dicke $\alpha = 5260$ folgt, ein Wert, der eher größer zu erwarten gewesen wäre.

Ähnliche Beobachtungen für weit größere Strahlgeschwindigkeiten hat Hr. Des Coudres[3]) mitgeteilt. Die Resultate scheinen mit den meinigen insofern vereinbar, als sie nur geringe Geschwindigkeitsabnahme anerkennen, die allerdings immer noch für eine geringere Konstanz der Absorptionskoeffizienten sprechen würde. Es ist aber wohl zweifelhaft, ob nicht auch ein deutliches Spektrum ohne eingeschobenes Blättchen erhalten worden wäre bei einer Exposition von vielen Minuten und dabei sicherlich nicht unverändertem Vakuum des Entladeraumes.

Werden endlich die von Hrn. Warburg[4]) für den Durchgang der Kathodenstrahlen durch Metalle unter Verwendung der Leithäuserschen Beobachtungen theoretisch gefundenen Beziehungen mit den mitgeteilten Versuchsresultaten zusammen-

---

1) Vgl. G. E. Leithäuser, Diss. p. 25. 1903; Ann. d. Phys. 15. p. 306. 1904.

2) Der Wert von α ist nach der in der betreffenden Arbeit gegebenen Definition der „Durchlässigkeit" berechnet aus $\alpha = 1/d \log \text{nat } 1/D$; andere Anhaltspunkte sind nicht gegeben.

3) Th. Des Coudres, Physik. Zeitschr. 4. p. 140. 1902.

4) E. Warburg, Verhandl. Phys. Gesellsch. 1. p. 9. 1904.

gestellt, so findet sich, daß die aus der für die Absorption maßgebenden Formel

$$m_0 = \frac{d \text{ cm}}{0{,}00018} \left(\frac{15\,800}{V}\right)^{4{,}35}$$

berechneten Absorptionskoeffizienten sich so weit von der Beobachtung entfernen, daß auch dann noch eine völlige Diskrepanz bestände, wenn man der Genauigkeit der Formel großen Spielraum ließe. Besonders im Widerspruch mit allen bekannten Beobachtungen — die Leithäuserschen ausgenommen — würde das Ergebnis der Formel stehen, das für größere Dicken eine Abnahme der Absorption fordert.

41. Was das Verhältnis der für verschiedene Substanzen gefundenen Absorptionskoeffizienten untereinander und deren Beziehung zur Dichte betrifft, so ergeben sich deutliche Abweichungen vom Massenproportionalitätsgesetz aber in entgegengesetzter Richtung, als früher von Hrn. Lenard[1]) gefunden wurde. Die folgende Tabelle gibt die Resultate; die ersten Kolumnen enthalten die Quotienten der Absorptionskoeffizienten der beigeschriebenen Substanz und jeweils Aluminium 1. wie sie von Hrn. Lenard und 3. wie sie von mir gefunden wurden.

Tabelle XXXIV.

Metall	Verhältnis der α			Verhältnis der Dichten	$\frac{\alpha}{\text{Dichte}}$
	1. Lenard	2. Lenard	3. Becker		
Aluminium	1	1	1	1	1643
Blattmetall	3,35	2,55	2,69	3,29	1341
Silber	4,51	3,53	3,86	3,89	1634
Gold	7,77	7,05	6,11	7,15	1406

Der Gegensatz zwischen 1. und 3. fällt fort, wenn die von Hrn. Lenard benutzte Beziehung eine Korrektion erfährt, welche die von mir für die Oberfläche nachgewiesene Reflexion berücksichtigt. Während nämlich das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten zweier Metalle nur dann dem reziproken Verhältnis ihrer Dicken d und l, wie es Hr. Lenard tat,

1) P. Lenard, Wied. Ann. 56. p. 255. 1895.

gleichgesetzt werden kann, wenn keine Oberflächenreflexion besteht, ist dieses Verhältnis den Tatsachen entsprechend in der modifizierten Weise

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{d}{l} - \frac{\log \frac{1-k_\alpha}{1-k_\mu}}{\alpha . l}$$

auszudrücken. Die unter Zugrundelegung der von mir ermittelten Reflexionskoeffizienten danach korrigierten Werte des Hrn. Lenard sind unter 2. verzeichnet. Die Abweichungen vom Verhältnis der Dichten erfolgen jetzt im gleichen Sinne wie bei mir. Es ist zu schließen, daß von den untersuchten Metallen relativ zur Dichte am stärksten Aluminium und Silber die Quanten absorbieren, während Kupfer und Gold viel weniger absorbieren.

42. Nach den Vorstellungen, welche den Absorptionsverlauf der Strahlen am einfachsten dem Verständnis nahelegen, betrachten wir jeden materiellen Körper als bestehend aus einer seinem Gewicht proportionalen Zahl x von Dynamiden. Ein Raumelement von der Größe $1/s_1$ eines Körpers müßte dann genau ebensoviel absorbieren als ein anderes Raumelement von der Größe $1/s_2$ eines anderen Körpers, wo s_1 und s_2 die Dichten der Körper sind, wenn die Dynamiden aller Körper als völlig identisch betrachtet würden und keine gegenseitige Dekung ihrer Sphären bestände. Da die Resultate der Beobachtung dieser Folgerung nicht entsprechen, ist anzunehmen, daß die Summe der absorbierenden Querschnitte einer in der Raumeinheit enthaltenen gleichen Zahl von Dynamiden für verschiedene Körper eine verschiedene ist. Wird diese Verschiedenheit zurückgeführt auf eine variable Größe des Momentes einer Dynamide, so würde folgen, daß die Summe der Dynamidenmomente einer für alle Substanzen gleichgroßen Zahl von Dynamiden bei Aluminium und Silber nahezu dieselbe, bei Gold dagegen eine um 15 Proz. und bei Kupfer um 20 Proz. kleinere wäre. Würden auch für ein und dasselbe Element nicht nur exakt gleiche Dynamiden zugelassen, so würde dieser Schluß ebenso bestehen, solange er keine Aussage für die einzelne Dynamide enthält.

43. *Reflexion.* Wird ein Metall von einem schnellen Kathodenstrahl getroffen, so findet an der Oberfläche eine

Zurückwerfung eines Bruchteiles der Strahlung statt. Die als Reflexionskoeffizienten zu bezeichnenden Größen betragen für die untersuchten Substanzen:

Aluminium	0,172
Blattmetall	0,407
Silber	0,433
Gold	0,496—0,56

Die reflektierte Quantenmenge scheint in geringem Maße von der Dicke der reflektierenden Schicht abzuhängen, wie es besonders deutlich durch die Beobachtungen an Gold zum Ausdruck kommt, das in äußerst geringen Dicken verfügbar war. Es deutet dies darauf hin, daß sich unter den reflektierten Strahlen auch solche finden, die aus einiger Tiefe vom Metall zurückkommen, und zwar scheint dieses Umkehren um so mehr bei den dichteren Substanzen stattzufinden. Die Zahlenwerte sind alle wesentlich kleiner als die von Hrn. Starke angegebenen „Reflexionskoeffizienten", sie nehmen wie diese, aber viel regelmäßiger, mit der Dichte des Metalls zu, bei größerer Dichte langsamer.

44. *Sekundäre Emission.* Neben dem Vorgang der Reflexion findet beim Auftreffen der schnellen Primärstrahlen ebenso ein Auslösen langsamer sekundärer Strahlung statt, wie es Hr. Lenard[1]) für langsamere Primärgeschwindigkeiten nachgewiesen hat. In der Tabelle bezeichnet λ_μ den Koeffizienten für die an der von Strahlen getroffenen Vorderfläche, σ_μ für die an der Hinterfläche auftretenden Sekundärstrahlen.

Tabelle XXXV.

Sekundärstrahlung.

Metall	λ_μ	σ_μ Methode		
		b	*c*	*d*
Aluminium . . .	0,132	0,134	0,141	0,129
Blattmetall . . .	0,141	—	0,152	0,169
Silber	0,203	0,186	0,229	—
Gold	0,138	0,153	0,177	0,186

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 15. p 485. 1904.

Die Größe der Sekundärstrahlung scheint danach in keinem merklichen Zusammenhang mit der Richtung der Primärstrahlen zu stehen, da die Werte von λ und σ nahezu dieselben sind. Die Unterschiede der Quantenmengen sind für die verschiedenen Metalle ziemlich geringe und durchaus in keiner Beziehung zur Dichte der Substanz, indem Silber am wirksamsten und Blattmetall kaum wirksamer erscheint als Aluminium. Die konstatierte Erscheinung scheint quantitativ schwer vergleichbar mit der lichtelektrischen Wirkung, weil trotz der Ähnlichkeit der mit Kathodenstrahlen und mit ultraviolettem Licht in dieser Hinsicht erhaltenen Resultate doch der Mechanismus der Auslösung in beiden Fällen wesentlich verschieden sein muß. Besonders scheinen die Erscheinungen der lichtelektrischen Wirkung fast ausschließlich an die Beschaffenheit der Oberfläche gebunden zu sein, während für die Kathodenstrahlen nur das Metallatom — wenigstens zum größten Teil — maßgebend erscheint. Dies wird deutlich beim Vergleichen der von Hrn. Ladenburg[1]) zusammengestellten Wirksamkeiten verschiedener Metalle für ultraviolettes Licht mit meinen Beobachtungen für Kathodenstrahlen, welche niemals eine Abhängigkeit der λ-Werte von der Oberflächenbeschaffenheit, ob poliert oder nicht, erkennen ließen.

Ein Einblick in die hier vorliegenden Verhältnisse scheint mir gewonnen zu werden durch die Annahme, daß die in einem betrachteten Punkt des Metalles ausgelöste Sekundärstrahlung nicht nur proportional sei der dort herrschenden Primärintensität sondern auch der vorhandenen Dynamidenzahl. Für Gase ist diese Vorstellung in vollem Einklang mit der Erfahrung über Leitfähigkeit, als deren Ursache nach Hrn. Lenard[2]) die Auslösung sekundärer Strahlung aus den Atomen zu betrachten ist. Für die Beobachtung an Metallen zunächst kommen von der von einer Stelle des Raumes ausgehenden sekundären Quantenmenge nur diejenigen Quanten in Betracht, die durch die Fläche zum Austritt gelangen, was wiederum abhängen wird von der Größe der Absorption, welche dieselben auf ihrem Wege erfahren. Innerhalb der Dicken, in denen

1) E. Ladenburg, Ann. d. Phys. **12.** p. 571. 1903.
2) P. Lenard, Ann. d. Phys. **12.** p. 475. 1903.

der Primärstrahl in verschiedenen Metallen die gleiche Intensität besitzt, findet sich nahezu dieselbe Anzahl Dynamiden — die Abweichung der Metalle vom Massengesetz gibt die Beschränkung — und die Dicken werden sich verhalten wie die Dichten der Metalle. Würde nun auch die Absorption der sehr langsamen Quanten im Verhältnis der Dichten erfolgen, so wäre nach vorstehendem zu erwarten, daß für alle Substanzen der Koeffizient der Sekundärstrahlung sich gleichgroß ergäbe.

Daß dies mit der Beobachtung nicht übereinstimmt, lenkt die Erwägung zunächst hin auf die von Hrn. Lenard[1]) an Gasen gewonnenen Erfahrungstatsachen, daß bei sehr kleinen Strahlgeschwindigkeiten die Masse nicht mehr allein bestimmend ist für die Größe der Absorption, so daß — wenn wir die Erfahrung wenigstens zum Teil auf feste Körper übertragen — schwerere Metalle ihrer Dichte entsprechend gegenüber den leichteren um so mehr sekundäre Strahlen emittieren werden, je geringer der Quotient von Absorptionsvermögen und Dichte für solche Strahlen ist. Wenn nun auch ohne weiteres keine Berechtigung besteht zur Übertragung der für Gase geltenden Veränderlichkeit des α-Wertes mit der Geschwindigkeit auf Metalle, so scheint auch hier nur ein angenäherter Vergleich mit den Beobachtungsresultaten zur weiteren Annahme zu nötigen, daß jeder Substanz noch die Fähigkeit zuzuerkennen ist, leichter oder schwerer ein negatives Quant abzugeben. Ob außerdem noch eine Oberflächenwirkung hinzuzunehmen wäre, läßt sich bei der gänzlichen Unkenntnis vom Absorptionsverlauf für langsame Strahlen in Metallen nicht entscheiden. Daher empfiehlt es sich, von den Beobachtungen an Gasen weitere Aufklärung zu erwarten insbesondere über die Möglichkeit, die leichtere oder schwerere Abtrennung elektrischer Quanten mit den näher bekannten Eigenschaften der Dynamiden in Zusammenhang zu bringen.

45. Vergleichen wir noch die gefundenen Konstanten der Sekundärstrahlung mit dem von Hrn. Lenard[2]) für 4000 Volt-Strahlen zu 1,9 angegebenen Wert, so findet sich der Größen-

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 715. 1904.
2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 15. p. 507. 1903.

ordnung nach für feste Körper etwa dasselbe Verhältnis, wie es für Gase aus einem Vergleich der Lenardschen Werte mit den von Hrn. Durack[1]) aus der Leitfähigkeit erhaltenen folgt.[2])

3. Absorption in Gasen.

46. Es lag nahe, durch die Absorptionsbeobachtungen schneller Kathodenstrahlen in Gasen auf einfachem Wege weitere Anhaltspunkte für unsere Vorstellungen von den Kräften erwarten zu dürfen, welche die durch die kinetische Gastheorie schon klar gezeichneten Atome oder Moleküle der Gase aufeinander ausüben. Denn bei den nahen Beziehungen, die in unserer Zeit zwischen Licht und Elektrizität erkannt sind, liegt der Gedanke nicht fern, die durch den Äther übertragenen Kräfte der Atome als elektrische aufzufassen, ebenso wie die Bewegungen im Innern der Atome, welche ihnen Kraft und Wesen verleihen, nach den neueren Untersuchungen besonders von Hrn. Lenard — und auch schon seit die Spektren der Elemente nach Hertz als Folge elektrischer Schwingungen der Atome aufzufassen waren — zweifellos als elektrische anzusehen sind. —

47. *Methode.* Der für die Untersuchung der Gase benutzte Apparat ist in Fig. 5 abgebildet. In die schon früher

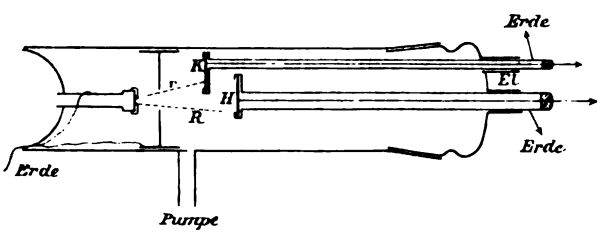


Fig. 5.

benutzte Versuchsröhre wurden zwei der bekannten Paraffinkondensatoren, von geerdeten Messingröhrchen gehalten, eingeführt derart, daß der etwas größere und besonders empfindlich konstruierte Kondensator H in der Achse der Röhre lag, während der kleinere Kondensator K in genau gemessenem

1) J. J. E. Durack, Phil. Mag. (6) **4**. p. 29. 1902.
2) Vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. **12**. p. 488. 1903.

Abstand vor demselben etwas seitlich aufgestellt war. Auf diese Weise erhielt der erstere, sogen. Hauptkondensator, die Hauptmenge aller vom Fenster des Entladerohres ausgehenden Strahlen, während der zweite die diffuser verlaufenden auffing, deren Intensität in allen Fällen der mit H aufgefangenen Ladung proportional sein mußte, und deshalb zur Kontrolle diente. Die Beobachtungen wurden dann in der Weise ausgeführt, daß wie bei Metallen zuerst die in H auftretende Quantenmenge im Quadrantelektrometer gemessen und danach ebenso die zuerst in Leidener Flaschen gesammelte Ladung von K ermittelt wurde. Das Verhältnis der Elektrometerausschläge von K und H war dann unter denselben äußeren Bedingungen konstant und völlig unabhängig von den Schwankungen der Anfangsintensität der Strahlen. Es ist zu bemerken, daß die Entfernung der beiden Kondensatoren vom Fenster der Entladeröhre und die Öffnung der zwischengesetzten Blende so gewählt wurden, daß immer nur schwach geneigte Strahlen die Kondensatoren noch treffen konnten.

Die ganze Röhre konnte durch eine angesetzte Quecksilberpumpe vollständig evakuiert und durch dieselbe Ansatzröhre vermöge eines zwischengeschalteten Zweiweghahnes mit den zu untersuchenden Gasen gefüllt werden, deren Druck entweder durch die benutzten Quecksilbergasometer oder durch die Pumpe beliebig variiert werden konnte. Die Reinheit der Gase, die einerseits durch die sorgfältige Darstellungsweise verbürgt erscheint, wurde für jeden einzelnen Versuch durchweg kontrolliert durch eine spezifische Gewichtsbestimmung und in manchen Fällen durch spektroskopische Beobachtung. Zu diesem Zweck wurden die kurzen Zuführungsröhren nebst einem ca. 120 ccm fassenden und mit einem Hahn versehenen Glaskolben aufs äußerste evakuiert und nach Abschluß des Absorptionsversuches eine gewisse Gasmenge in den Kolben überführt bei genauer Messung des Druckes und der Temperatur. Dann ergab die Wägung, verglichen mit dem Gewicht des evakuierten und des mit trockener atmosphärischer Luft gefüllten Ballons, das spezifische Gewicht des Gases oder auch dessen Molekulargewicht. Für spektroskopische Beobachtungen war an die Zuleitungsröhre gleichzeitig eine kleine Geisslerröhre angeschmolzen.

48. Nach den früheren Entwickelungen (18) ist die von einem Paraffinkondensator angezeigte Ladung durch

$$J = f i_0 (1 - k_a)$$

gegeben, oder, wenn der in den gegenwärtigen Versuchen konstante Ausdruck $(1 - k_a)$ noch zum Proportionalitätsfaktor gerechnet wird,

$$J = f_0 i_0 .$$

Diese Beziehung gilt sowohl für die Haupt- wie für die Kontrollelektrode, außerdem wird aber für jede der beiden Elektroden noch ein weiterer Proportionalitätsfaktor p einzuführen sein, der die Lage der Kondensatoren und damit den Bruchteil der von ihnen abgefangenen Gesamtstrahlenmenge berücksichtigt. Nennen wir die in K gemessene Intensität i, diejenige von H dagegen J, so wird also sein

$$J = a_1 p_1 \cdot f_1 i_0 \quad \text{und} \quad i = a_2 p_2 f_2 i_0 ,$$

so daß das Verhältnis beider von der Anfangsintensität i_0 unabhängig ist. Die Konstante a ist der Ausdruck für die Beeinflussung der Strahlen auf ihrem Wege vom Fenster zum Kondensator, sie wird also die Größe der Absorption der Strahlen angeben und mit

$$a_1 = e^{-aR}, \quad a_2 = e^{-ar}$$

zu bezeichnen sein. Dann gilt für den gaserfüllten Raum

$$\frac{J_g}{i_g} = \frac{e^{ar} \cdot p_1 f_1}{e^{aR} \cdot p_2 f_2} .$$

Da sich die nur von der gegenseitigen Lage und von der Beschaffenheit der beiden Kondensatoren abhängigen Werte p und f nicht ändern werden, wenn der Versuchsraum evakuiert ist, so ergibt sich für den evakuierten Raum

$$\frac{J_v}{i_v} = \frac{p_1 f_1}{p_2 f_2} ,$$

so daß schließlich

$$\frac{J_g}{i_g} = \frac{e^{ar} \cdot J_v}{e^{aR} \cdot i_v} \quad \text{oder} \quad \alpha = \frac{\log \left[\frac{J_v}{i_v} : \frac{J_g}{i_g} \right]}{R - r}$$

wird.

Der Absorptionskoeffizient eines Gases ist danach zu gewinnen aus einer Beobachtung im Vakuum verbunden mit einer solchen im Gas, wobei nicht der absolute Abstand jedes Kondensators vom Fenster, sondern nur der gegenseitige Abstand beider bekannt sein muß.

Da sich, wie früher schon angedeutet, ergab, daß der Paraffinkondensator kleinen Empfindlichkeitsschwankungen ausgesetzt ist, wurde jeweils miteinander verbunden ein Versuch im Vakuum, ein solcher im Gas und darauf nochmals im Vakuum. Um außerdem die Richtigkeit der obigen Formel zu prüfen, wurden für jedes Gas Versuche mit zwei verschiedenen Abständen $R - r$ ausgeführt, die ich mit Hilfe eines Kathetometers ermittelte, und die das eine Mal 0,76 cm, das zweite Mal 1,41 cm betrugen.

49. Es entstand noch die Frage, ob vielleicht die Dichte des durchstrahlten Gases merklich könnte beeinflußt werden durch gleichzeitig in der Versuchsröhre vorhandene Fett- oder Paraffindämpfe, so daß die Absorption falsche Werte annehmen würde. Ich habe, um hierüber Aufschluß zu bekommen, durch genaue Wägungen festgestellt, ob die genannten beiden Stoffe im Laufe mehrerer Tage im Vakuum merkliche Gewichtsabnahme zeigen und gefunden, daß etwa 600 mg des zur Dichtung des großen Glasschliffes benutzten Fettes, das in einer kleinen Schale aus Aluminiumblech 68 Stunden im Vakuum stand, gegen die anfängliche Wägung eine Gewichtsdifferenz von nur 0,016 mg zeigte, was noch innerhalb der Fehlergrenze der Wägung liegt. Daß dieses Fett während der Dauer eines Versuches die geringste Spur Dämpfe abgeben sollte, ist danach nicht anzunehmen.

Die exakte Wägung von etwa 800 mg ausgekochtem und auf einem Aluminiumblech erstarrten Paraffin ließ eine kleine Gewichtsabnahme von 0,317 mg in 56 Stunden wahrnehmen; diese Menge verdampfte in dem 181,5 ccm fassenden Raum der Versuchsröhre und würde sonach einer Gasmenge von der Dichte 0,00000174 g/cm^3 entsprechen, die so gut wie keinen Einfluß auf die Absorptionsgröße ausübt, im gegenwärtigen Fall um so weniger, als die Versuchsdauer ca. 3 Stunden nie überschritt. Es kann daraus geschlossen werden, daß die

beobachteten Absorptionskoeffizienten in der Tat unbeeinflußt den betreffenden reinen Gasen zuzuschreiben sind.

50. *Messungen.* Die in den folgenden Zusammenstellungen angegebenen Zahlen für J/i sind wieder Mittelwerte aus durchschnittlich 10 Einzelbeobachtungen, welche nicht mehr voneinander abweichen als früher (17) schon gezeigt ist. An den Kopf der Tabellen habe ich links den Mittelwert σ_0 aus den einzelnen Dichtebestimmungen, bezogen auf 0° und 760 mm Druck — für Wasserstoff von gleicher Temperatur und gleichem Druck 2 gesetzt — und zum Vergleich rechts die für vollkommen reine Gase für dieselben äußeren Bedingungen bekannten[1]) Dichten s_0 geschrieben. Die Ermittelung der Absorptionswerte bezieht sich auf eine durchschnittliche Temperatur von 20°, für welche auch die in den letzten Kolumnen der Tabellen stehenden Dichten gelten; die angegebenen Quotienten von Absorptionsvermögen pro 1 mm Gasdruck und Gasdichte bedürfen daher keiner weiteren Temperaturkorrektion.

a) Luft.

Reine, durch Watte filtrierte Zimmerluft, die durch Phosphorpentoxyd getrocknet ist. Es wurde hier zunächst Wert darauf gelegt, den Zusammenhang zwischen Absorptionsvermögen und Druck einwandsfrei festzustellen. Die Beobachtungen waren hier allerdings wie bei allen schwereren Gasen nicht ganz bis auf den Gasdruck von einer Atmosphäre möglich, da bei dem relativ großen Abstand des Kondensators vom Fenster die Elektrometerausschläge zu klein geworden wären. Das Verhältnis von J/i fürs Vakuum, wie es vor und nach jeder Gasuntersuchung ermittelt wurde, ist einzeln verzeichnet; aus den beiden wenig voneinander abweichenden Werten habe ich zur Berechnung das Mittel genommen.

Die für den Kondensatorabstand von 1,41 cm ausgeführten Messungen sind mit *) bezeichnet.

---

1) Die Atomgewichte sind der Tabelle der Internationalen Atomgewichtskommission vom Jahre 1903 entnommen.

Tabelle XXXVI.

$\sigma_0 = 28{,}88.$ $s_0 = 28{,}88.$

Druck	J/i		Verhältnis	α	$\frac{\alpha}{p}$
	Vakuum	Gas			
mm				cm^{-1}	cm^{-1}/mm
22,4	1,405	1,332	1,050	0,0642	0,00286
	1,393				
37,8	1,884	1,743	1,0797	0,1009	0,00267
	1,880				
47,3	1,297	1,179	1,1018	0,1275	0,00269
	1,301				
70,9	1,079	0,922	1,160	0,1953	0,00275
	1,061				
105,2	1,078	0,861	1,248	0,2914	0,00277
	1,070				
181,6	1,273	0,857	1,472	0,585	0,00280
	1,251				
250,1	1,292	0,765	1,684	0,6853	0,00274
	1,283				
362,8	1,876	0,861	2,184	1,0267	0,00283
	1,888				
424,0	1,884	0,753	2,508	1,2084	0,00285
	1,895				
10,8*)	0,988	0,9435	1,0484	0,0301	0,00279
	0,981				
93,5*)	0,995	0,688	1,436	0,2562	0,00274
	0,981				
210,2*)	0,952	0,410	2,336	0,6012	0,00286
	0,966				
				Mittel	0,00278

Soweit der Druck variiert wurde, ist das auf den Druck 1 mm bezogene Absorptionsvermögen als vom Druck unabhängig zu betrachten. Dieses Resultat ist mit früheren Beobachtungen von Hrn. Lenard[1]) in Übereinstimmung. Als Verhältnis von erhaltenem Mittelwert der Absorption und Gasdichte findet sich

$$\frac{\alpha}{p} : \sigma_{20} = 0{,}000\,103.$$

1) P. Lenard, Wied. Ann. 51. p. 225. 1894; 56. p. 255. 1895.

b) Wasserstoff.

Hergestellt aus chemisch reinem platinierten Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure, in destilliertem Wasser gewaschen und durch Natron und Phosphorpentoxyd geleitet.

Zur weiteren Prüfung des oben konstatierten Zusammenhanges sind auch am Wasserstoff ausreichende Variationen des Druckes vorgenommen worden. Für das Vakuum sind nur die Mittelwerte der beiden J/i mitgeteilt; ebenso schien die Angabe des Verhältnisses J/i für Vakuum und Gas entbehrlich.

Tabelle XXXVII.

$\sigma_0 = 2{,}03.$ $s_0 = 2{,}00.$

Druck	J/i		α	$\frac{\alpha}{p}$
	Vakuum	Gas		
mm			cm^{-1}	
85,7*)	1,005	0,966	0,0280	0,000327
128,3*)	0,993	0,935	0,0427	0,000333
189,1	1,2095	1,1538	0,0622	0,000329
230,4	1,2071	1,1393	0,0760	0,000330
401,0	1,2901	1,1646	0,1343	0,000335
548,6	1,2967	1,125	0,1865	0,000340
664,7	1,3343	1,1343	0,2134	0,000321
752,5	1,351	1,113	0,2543	0,000338
420,2*)	0,967	0,7909	0,1424	0,000339
			Mittel	0,000337

Hieraus wird

$$\frac{\alpha}{p} : \sigma_{30} = 0{,}000178.$$

Es bestätigt sich auch hier die Konstanz des Quotienten aus Absorptionsvermögen und Druck des Gases. Es wurden deshalb für alle folgenden Gase die Messungen nur für eine geringere Zahl verschiedener Drucke ausgeführt, und die letzteren wurden immer so gewählt, daß die Beobachtungen möglichst günstige Resultate versprechen mußten; dies ist der Fall, wenn nicht zu niedrige Drucke angewandt werden, aber auch nicht zu hohe, für welche die Absorption die meßbare Intensität zu sehr schwächte. Zur Berechnung des für den Druck 1 mm geltenden Absorptionsvermögens ist durchweg die nachgewiesene Proportionalität zugrunde gelegt.

c) Helium.

Dargestellt durch Ausglühen von pulverisiertem Cleveit in einer schwer schmelzbaren, völlig evakuierten Glasröhre. Die Reinigung des Gases geschah durch Überleiten über Natronkalk zur Absorption von Kohlensäure, glühendes Kupferoxyd zum Entfernen von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen, schließlich nochmals festes Natron und Phosphorsäure. Das schließlich erhaltene Gas zeigte im Geisslerrohr noch Spuren von Stickstoff.

Tabelle XXXVIII.

$\sigma_0 = 4{,}236.$ $s_0 = 3{,}96.$

Druck	J/i Vakuum	J/i Gas	α	$\frac{\alpha}{p}$	σ_i^{760}
mm			cm^{-1}		
348,5	1,008	0,9308	0,1049	0,000301	3,910
388,5	0,887	0,814	0,1126	0,000290	3,962
399,8	1,008	0,922	0,1167	0,000292	3,962
389,6*)	0,958	0,841	0,1118	0,000287	3,954
			Mittel	0,000292	3,947

Es folgt

$$\frac{\alpha}{p} : \sigma_{20} = 0{,}000074.$$

d) Methan.

Dargestellt durch schwaches Erhitzen von 1 Teil Natriumacetat und 4 Teilen Baryumoxyd, gereinigt durch Natronlauge und konzentrierte Schwefelsäure, getrocknet durch P_2O_5. Das mit °) bezeichnete Methan aus Zinkmethyl und Wasser sollte besonders rein sein.

Tabelle XXXIX.

$\sigma_0 = 16{,}652.$ $s_0 = 15{,}91.$

Druck	J/i Vakuum	J/i Gas	α	$\frac{\alpha}{p}$	σ_i^{760}
mm			cm^{-1}		
149,4	1,321	1,029	0,3286	0,00220	15,482
212,6	1,3134	0,897	0,5011	0,00235	15,532
244,7°)	1,320	0,842	0,5909	0,00241	15,420
203,2*)	0,976	0,5208	0,4450	0,00219	15,571
311,0*)	1,542	0,547	0,7339	0,00236	—
			Mittel	0,00230	15,515

$$\frac{\alpha}{p} : \sigma_{20} = 0{,}000148.$$

e) Ammoniak.

Dargestellt durch Erhitzen von chemisch reinem NH_4Cl mit geglühtem Marmor und getrocknet durch frisch bereitetes Baryumoxyd.

Tabelle XL.

$\sigma_0 = 17{,}170.$ $\varepsilon_0 = 16{,}93.$

Druck	J/i Vakuum	J/i Gas	α	$\frac{\alpha}{p}$	σ_t^{760}
mm			cm^{-1}		
121,5	1,1556	0,946	0,2631	0,00216	16,048
143,0	1,1539	0,904	0,3211	0,00224	—
167,5	0,908	0,688	0,3646	0,00217	15,741
95,7*)	0,983	0,7363	0,2048	0,00214	16,056
151,3*)	0,992	0,6201	0,3328	0,00220	—
204,1*)	1,003	0,5307	0,451	0,00221	16,038
			Mittel	0,00219	15,998

Hieraus

$$\frac{\alpha}{p} : \sigma_{20} = 0{,}000137.$$

f) Äthylen.

Dargestellt durch gelindes Erhitzen von 1 Teil Alkohol und 4 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und durchgeleitet durch Natronlauge und konzentrierte Schwefelsäure, getrocknet über P_2O_5.

Tabelle XLI.

$\sigma_0 = 27{,}89.$ $\varepsilon_0 = 27{,}82.$

Druck	J/i Vakuum	J/i Gas	α	$\frac{\alpha}{p}$	σ_t^{760}
mm			cm^{-1}		
100,7	1,016	0,795	0,3223	0,00320	26,131
120,8	1,1744	0,8657	0,4010	0,00332	26,059
287,0	1,150	0,5534	0,9614	0,00335	26,021
166,3*)	0,982	0,4536	0,5471	0,00329	26,080
271,2*)	0,990	0,2757	0,9058	0,00334	—
			Mittel	0,00330	26,074

Es ist

$$\frac{\alpha}{p} : \sigma_{20} = 0{,}000126.$$

g) Stickstoff.

Als chemischer Stickstoff dargestellt durch Zufügen einer wässerigen Lösung von Kaliumnitrit zu einer kochenden Lösung Chlorammonium und Kaliumbichromat. Das entstandene Gas wurde über rotglühendes Kupfer, feuchtes Natron, konzentrierte Schwefelsäure und P_2O_5 geleitet.

Tabelle XLII.

$\sigma_0 = 27{,}916.$ $s_0 = 27{,}86.$

Druck	J/i		α	$\frac{\alpha}{p}$	σ_t^{760}
	Vakuum	Gas			
mm			cm^{-1}		
98,7	1,680	1,3695	0,2684	0,00272	26,076
180,5	0,812	0,557	0,4964	0,00275	26,093
293,0	1,676	0,8897	0,8321	0,00284	26,101
201,4*)	0,988	0,447	0,5619	0,00279	26,091
			Mittel	0,00278	26,090

Daraus

$$\frac{\alpha}{p} : \sigma_{20} = 0{,}000106.$$

h) Sauerstoff.

Dargestellt durch Erhitzen von reinem Kaliumchlorat, zur Reinigung über glühendes Silber, durch starke Natronlauge und konzentrierte Schwefelsäure geleitet, getrocknet mit P_2O_5.

Tabelle XLIII.

$\sigma_0 = 31{,}73.$ $s_0 = 31{,}76.$

Druck	J/i		α	$\frac{\alpha}{p}$	σ_t^{760}
	Vakuum	Gas			
mm			cm^{-1}		
111,4	1,685	1,3257	0,3152	0,00283	29,502
158,9	0,802	0,5641	0,4624	0,00291	29,518
270,3	1,704	0,940	0,7811	0,00289	—
169,1*)	0,993	0,5138	0,4667	0,00276	29,508
			Mittel	0,00285	29,511

Hieraus ist

$$\frac{\alpha}{p} : \sigma_{20} = 0{,}0000962.$$

i) Argon.

Dargestellt nach einer früher[1]) beschriebenen Methode mit Hilfe elektrischer Funken; das Gas zeigte nach Weiterfunken im kleinen Maßstab und Entfernen des Sauerstoffs durch Pyrogallol in der Geisslerröhre bei 3 mm Druck Argon, Quecksilberdampf und etwas über 1 Proz. Stickstoff.

Tabelle XLIV.

$\sigma_0 = 39{,}72.$ $s_0 = 39{,}88.$

Druck	J/i		α	$\frac{\alpha}{p}$	σ_t^{760}
	Vakuum	Gas			
mm			cm^{-1}		
55,8*)	0,988	0,7758	0,1713	0,00307	37,010
109,2*)	0,995	0,6067	0,3505	0,00321	—
183,0*)	1,102	0,4884	0,5764	0,00315	37,004
			Mittel	0,00314	37,007

$$\frac{\alpha}{p} : \sigma_{20} = 0{,}000084.$$

k) Kohlensäure.

Dargestellt durch Erhitzen von reinem trockenen Natriumbikarbonat in einer evakuierten Röhre, getrocknet über P_2O_5.

Tabelle XLV.

$\sigma_0 = 43{,}77.$ $s_0 = 43{,}67.$

Druck	J/i		α	$\frac{\alpha}{p}$	ϱ_t^{760}
	Vakuum	Gas			
mm			cm^{-1}		
80,9	1,230	0,9486	0,3414	0,00420	40,935
98,6	1,216	0,891	0,4088	0,00414	—
170,2	1,574	0,9055	0,7267	0,00427	40,870
143,1*)	0,980	0,411	0,6153	0,00430	40,901
197,0*)	0,996	0,3072	0,8333	0,00423	—
			Mittel	0,00423	40,908

$$\frac{\alpha}{p} : \sigma_{20} = 0{,}000103.$$

1) A. Becker, Zeitschr. f. Elektroch. 9. p. 600. 1903.

1) Schweflige Säure.

Dargestellt durch Erhitzen reinen Kupfers in reiner konzentrierter Schwefelsäure; das Gas wurde durch eine Lösung von schwefelsaurem Natrium, durch festes schwefelsaures Kalium geleitet und über P_2O_5 getrocknet.

Tabelle XLVI.

$\sigma_0 = 63{,}57.$ $s_0 = 63{,}59.$

Druck	J/i Vakuum	J/i Gas	α	$\frac{\alpha}{p}$	σ_t^{760}
mm			cm^{-1}		
67,1	1,5345	1,113	0,4224	0,00629	59,430
92,8	1,5345	0,994	0,5713	0,00615	—
178,5	1,627	0,700	1,1085	0,00621	59,302
120,1 *)	0,9841	0,3417	0,7494	0,00624	59,477
			Mittel	0,00622	59,410

Es wird

$$\frac{\alpha}{p} : \sigma_{20} = 0{,}000\,104.$$

51. Den mitgeteilten Versuchsergebnissen ist zunächst zu entnehmen, daß auch bei Gasen das Gesetz der Massenproportionalität nur angenähert gilt, daß mit Sicherheit merkliche Abweichungen konstatiert sind, die sich besonders groß ergaben für Wasserstoff im einen und Helium im andern Sinn. Nach den Vorstellungen, die durch Hrn. Lenard von der Konstitution der Materie gegeben wurden, und welche gelehrt haben, als Grundbestandteile jedes Atoms sogenannte Dynamiden, d. h. elektrische Doppelpunkte von der Ladung eines Elementarquantums und von gewissem gegenseitigem Abstand — also von gewissem Moment — anzunehmen, lassen sich die erwähnten Resultate folgendermaßen deuten[1]): Jedes Atom aller (untersuchten) Gase besteht aus einer seinem Gewicht proportionalen Zahl von Dynamiden, die alle genau gleich schwer und gleich träge seien. Die Absorptionsbeobachtungen nötigen zu der weiteren Annahme, daß jeder Dynamide ein gewisser absorbierender Querschnitt zuzuschreiben sei, derart, daß die

1) Vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 714. 1903. Vgl. auch (42).

auf einen solchen Querschnitt fallenden Quanten zurückgehalten, die neben ihm vorbeigehenden mit nahezu unveränderter Geschwindigkeit durchgelassen werden. Da in diesem Sinne die im vorhergehenden gemessenen und auf den gleichen Gasdruck bezogenen Absorptionskoeffizienten die Summen der absorbierenden Querschnitte aller in 1 cm^3 der betreffenden Gase bei dem konstanten Druck vorhandenen Dynamiden direkt in Quadratzentimetern angeben, so erhalten wir in einfacher Weise die Querschnittsumme einer gleichgroßen Anzahl Dynamiden verschiedener Gase, wenn wir deren Absorptionskoeffizienten durch die Dichte dividieren. Die relativen Werte hierfür sind am Fuße jeder Tabelle angegeben. Diese Zahlen drücken gleichzeitig den relativen Querschnitt jeder einzelnen Dynamide der verschiedenen Gase aus, wenn wir annehmen, entweder daß sämtliche Dynamiden ein und desselben Gases genau gleich beschaffen wären oder daß die Zahlen bei ungleicher Beschaffenheit auf einen mittleren Querschnitt zu beziehen seien. Nach obigem kann nun ein größerer Querschnitt gedeutet werden als größeres Moment der betreffenden Dynamiden, und es lassen sich deshalb die untersuchten Gase nach der Größe des für sie gefundenen Verhältnisses $\alpha/p : \sigma_t$ in eine Reihe ordnen, die gleichzeitig die Verschiedenheit ihrer Dynamidenmomente zum Ausdruck bringt.

52. Nach diesen Vorstellungen kann es nicht mehr zweifelhaft sein, daß die für die Theorie der dielektrischen Polarisation bis vor kurzem maßgebende Annahme leitender Moleküle in einem absolut nichtleitenden Medium erst verständlich und wirklich berechtigt erscheint durch die Erkenntnis vom Vorhandensein elektrischer Dynamiden und der von mir für jede Molekülsorte nachgewiesenen spezifischen Eigenart derselben. Damit ist aber gleichzeitig erkannt, daß die betreffenden Erscheinungen nicht mehr an die Moleküle als solche, sondern ausschließlich an die in ihnen befindlichen Dynamiden zu knüpfen sind. Da nun im obigen eine Verschiedenheit der einzelnen Gase voneinander sich durch entsprechend verschiedene Dynamidenmomente charakterisiert zeigt, so würde für ein verschiedenes Verhalten der Gase im elektrischen Feld ebenfalls ausschließlich die Größe dieses Momentes maßgebend sein und es wäre — wenn wir uns nun ein Dielektrikum vor-

stellen als elektrische Doppelpunkte im isolierenden Äther — zu erwarten, daß die um 1 verminderte Dielektrizitätskonstante des betreffenden Körpers im gleichen Verhältnis steht zu einer Dichte, wie es für das Absorptionsvermögen der Fall ist.

Wie weit diese Vorstellungen mit der Erfahrung sich vereinen lassen, zeige die folgende Tabelle, in welcher ich das Verhältnis von Absorptionsvermögen pro 1 mm Druck und Dichte für verschiedene Gase zusammengestellt habe mit dem Quotienten aus der um Eins verminderten Dielektrizitätskonstanten und der Dichte — es sei diese Größe das *dielektrische Moment* genannt — derselben Gase. Einige Dielektrizitätskonstanten — dieselben sind mit °) bezeichnet — wurden, da dieselben mir nicht direkt gemessen bekannt sind, aus den Brechungsexponenten für Natriumlicht berechnet, wie es für Gase mit großer Annäherung statthaft ist.

Tabelle XLVII.

Gas	Dichte M	Diel. Konst. D	$\frac{D-1}{M}$	$\frac{\alpha}{p} : M$
Helium	3,96	1,0000724 °)	0,0000182	0,000074
Argon	39,88	1,000566 °)	0,0000142	0,000084
Sauerstoff . . .	31,76	1,000543 °)	0,0000171	0,000096
Luft	28,88	1,000590 [1])	0,0000204	0,000103
Kohlensäure . .	43,67	1,000966 [1]) [2])	0,0000221	0,000103
Schweflige Säure	63,59	1,0037 [3])	0,0000582	0,000104
Stickstoff . . .	27,86	1,000594 °)	0,0000213	0,000106
Äthylen	27,82	1,001312 [1])	0,0000471	0,000126
Ammoniak . . .	16,93	1,000752 °)	0,0000444	0,000137
Methan	15,91	1,000948 [1]) [2])	0,0000596	0,000148
Wasserstoff . .	2,00	1,000264 [1])	0,000132	0,000178

Man ersieht, daß qualitativ die Reihe der nach $(D-1)/M$ geordneten Gase nahezu übereinstimmt mit der nach $\alpha/p : M$ geordneten. Zwar scheinen vereinzelte Ausnahmen zu bestehen

1) L. Boltzmann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **69.** p. 795. 1874; Pogg. Ann. **155.** p. 403. 1875.

2) J. Klemenčič, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **91.** p. 712. 1885.

3) W. E. Ayrton u. J. Perry, Transact. of Asiat. Soc. of Jap. 5 p. 116. 1876—77.

indem sich die Reihenfolge von Ammonik und Äthylen in den zwei Fällen umkehrt, und schweflige Säure gänzlich der Übereinstimmung sich entzieht. Der Grund hierfür dürfte am ehesten in einer nicht ganz exakten Bestimmung der einen oder anderen der betreffenden Zahlenwerte zu suchen sein; besonders stimmt die Vermutung, daß der für die Dielektrizitätskonstante der schwefligen Säure gegebene Wert wenig wahrscheinlich ist[1]), mit Vermutungen von anderer Seite[2]) überein.

53. Von besonderer Wichtigkeit muß es sein, die im vorhergehenden gefundene Querschnittsumme aller in der Raumeinheit befindlichen Dynamiden zu vergleichen mit der aus der kinetischen Gastheorie bekannten Querschnittsumme der im gleichen Raum enthaltenen Molekülsphären, wenn unter der Sphäre eines Moleküls derjenige kleinste Raum verstanden ist, den ein Molekül für sich beansprucht, in den also kein anderes einzudringen vermag. Dividieren wir die bekannten Werte jeweils durch die Dichte des betreffenden Gases, so stellt die erhaltene Größe die auf die Masseneinheit reduzierte molekulare Querschnittsumme dar, wir wollen sie als *„gaskinetische Querschnittsumme"* bezeichnen. Ihre Bedeutung wird unmittelbar klar, wenn wir uns der neuen Vorstellung von der Zusammengesetztheit aller Moleküle aus einer ihrem Gewicht proportionalen Zahl von Dynamiden mit freien Zwischenräumen zuwenden, indem sich dann ergibt, daß die besprochene Querschnittsumme denjenigen Raum in einem Molekül bezeichnet, der in den einzelnen Gasen jeweils einer gleichen Zahl von Dynamiden zur Verfügung steht. Es ist naheliegend, anzunehmen, daß dieser Raum abhängig sein werde von dem Eigenraum der Dynamiden, dessen Größe uns relativ gegeben ist durch die experimentell ermittelte *„absorbierende Querschnittsumme"*. Eine Zusammenstellung der der kinetischen Gastheorie entnommenen „gaskinetischen Querschnittsumme" mit der aus Absorptionsbeobachtungen der Kathodenstrahlen von mir abgeleiteten „absorbierenden Querschnittsumme" gibt

1) Viel wahrscheinlicher dürfte der Wert 1,0013 sein, wie er sich aus meinen Absorptionsmessungen ableiten ließe.

2) E. Dorn, Wied. Ann. 13. p. 378. 1881; O. E. Meyer, Kinet. Gastheorie 1899. p. 332.

danach sowohl den tatsächlichen Flächenraum an, der einer bestimmten — und für alle Gase gleichgroßen — Zahl von Dynamiden in jedem Molekül zur Verfügung steht, als auch den für den Durchgang schneller Kathodenstrahlen maßgebenden Flächenraum des wirksamen elektrischen Dynamidenfeldes. Das Verhältnis beider Größen erscheint geeignet, die Berechtigung des gezeichneten Bildes zu prüfen. Dazu diene die folgende Tabelle, in welcher sich sowohl die Absorptionskonstante wie auch die molekulare Querschnittsumme, die letztere nach den exakten Bestimmungen der Reibungskonstanten von Hrn. Markowski[1]), Schultze[2]), und in einigen Fällen von Graham[3]) berechnet, auf den normalen Gasdruck von 760 mm beziehen.

Tabelle XLVIII.

Gas	Q pro 760 mm	$\frac{Q}{M}$	$\frac{\alpha}{p} : M$ pro 760 mm
	cm^2/cm^2	cm^2/cm^2	cm^2/cm^2
Helium	6203	1566,4	0,0562
Argon	17680	443,3	0,0638
Sauerstoff	17335	545,8	0,0729
Luft	18415	637,6	0,0783
Kohlensäure	27200	622,8	0,0783
Schweflige Säure . . .	38440	604,5	0,0790
Stickstoff	18610	667,9	0,0805
Äthylen	33360	1199,1	0,0957
Ammoniak	25260	1492,0	0,1041
Methan	22666	1424,6	0,1125
Wasserstoff	9661	4830,5	0,1353

Im allgemeinen zeigt sich die Vermutung bestätigt, daß der Ausdruck Q/M mit demjenigen von $\alpha/p : M$ wächst, daß also der einer bestimmten Dynamidenzahl zur Verfügung stehende Raum im Molekül um so größer ist, je größer der Dynamidenquerschnitt selbst ist. Dabei ist zunächst auffallend, daß das Verhältnis der absoluten Werte beider Größen ein

1) H. Markowski, Ann. d. Phys. **14.** p. 742. 1904.
2) H. Schultze, Ann. d. Phys. **5.** p. 140. 1901; **6.** p. 302. 1901.
3) J. C. Graham, Phil. Trans. Lond. p. 573. 1846; p. 349. 1849.

sehr großes ist, Q/M erscheint noch nahezu 10000 mal größer als $\alpha : M$. Es bedarf hierzu der Bemerkung, daß die Zahlen der letzten Kolumne sich auf Strahlen von sehr großer Geschwindigkeit beziehen, und daß dieselben deshalb nur die Größe desjenigen Kraftfeldes zum Ausdruck bringen, das stark genug ist, Quanten von so großer Geschwindigkeit festzuhalten. Mit dem Übergang zu kleineren Strahlgeschwindigkeiten würden die Werte, wie Hr. Lenard[1]) gezeigt hat, rasch anwachsen und schließlich den in der vorletzten Kolumne gegebenen Zahlen als Grenzwerten sich nähern. Wenn schon für die großen Strahlgeschwindigkeiten eine nahe Parallelität beider Kolumnen besteht, so folgt daraus die neue Tatsache, daß dieses Anwachsen der Dynamidensphären für alle Gase in nahezu dem gleichen Verhältnis stattfinden muß.

Eine bedeutende Abweichung vom Gesetz der Parallelität der beiden Querschnittsummen zeigt Helium. Es ist dies wohl auf eine abnorme Größe der zwischen den Dynamiden des Heliums liegenden leeren Räume zurückzuführen, so daß der verfügbare Raum einer Dynamide trotz des kleinen Dynamidenmomentes, wie es sich auch durch den Wert der Dielektrizitätskonstanten bestätigen ließ, ein relativ sehr großer ist. Falls die der Berechnung von Q zugrunde gelegten Werte als richtig betrachtet werden, wäre die einfachste Vorstellung wohl die, daß das Heliumatom relativ sehr große leere Räume enthält, in denen nur wenige Dynamiden mit kleinen Momenten sich finden.

54. Fassen wir die besprochenen Resultate zusammen, so ergibt sich das in der nachstehenden Fig. 6 skizzierte Bild, in welchem als Abszissen die Molekulargewichte der untersuchten Gase und als Ordinaten einmal das Verhältnis α/M[2]), einmal Q/M und schließlich $(D-1)/M$ aufgetragen wurde. Die drei Kurven erlauben somit den direkten Vergleich der drei miteinander im vorstehenden in Beziehung gebrachten Größen und lehren uns, daß im allgemeinen alle drei Faktoren miteinander im selben Sinne sich ändern bei den verschiedenen

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 714. 1903.

2) Die Kurve 1 gibt nunmehr graphisch die Abweichungen vom Massengesetz, welches selbst durch eine zur Abszissenachse parallele Gerade dargestellt wäre.

Gasen. Einige Unregelmäßigkeiten, die sich beim Vergleich der Zahlenwerte der einzelnen Tabellen ergeben haben, scheinen nunmehr noch leichter erklärlich. Abgesehen vom Helium, dessen Abweichung soeben behandelt worden ist, zeigen die Kurven 1 und 2 von Methan zu Ammoniak einen Abfall, die Kurve 3 dagegen einen schwachen Anstieg. Da es sich dabei nur um kleine Differenzen handelt, wird die Vermutung einige Berechtigung finden, daß das Kurvenstück 3 wohl auf nicht ganz exakter Bestimmung der für Q in Betracht kommenden Größen beruht. In ähnlicher Weise ist es wahrscheinlich, daß das Kurvenstück 2 von Ammoniak zu Äthylen auf einer Fehlerquelle bei der Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten beruht. Die schon früher ausgesprochene Vermutung für SO_2 scheint sich auch durch die gute Übereinstimmung der Kurven 1 und 3 zu bestätigen.

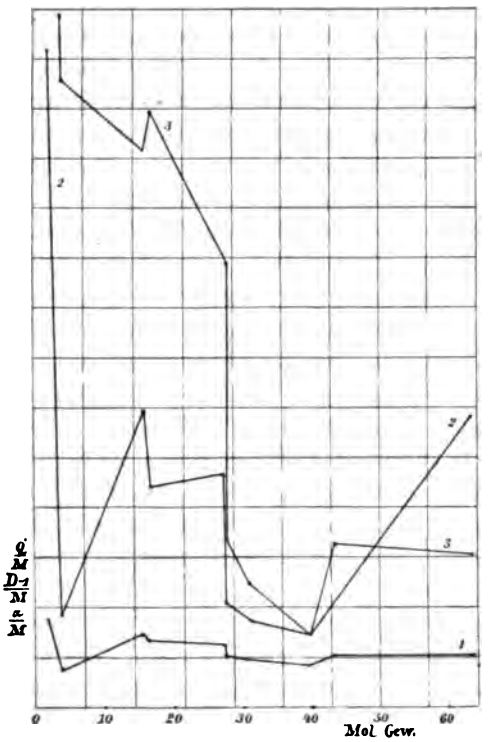


Fig. 6.

Auffallend ist, daß die Teile der beiden Kurven 1 und 3 anfänglich weit auseinander liegen und erst nach größeren Dichten zu mehr und mehr sich der Parallelität nähern. Da die für die Absorption der 6 Voltstrahlen von Hrn. Lenard[1]) erhaltenen Resultate gerade das entgegengesetzte Verhalten zeigen, müssen wir schließen, daß die Zunahme der absorbieren-

1) P. Lenard, l. c. p. 741. 1903.

den Querschnitte mit kleiner werdender Strahlgeschwindigkeit um so rascher wächst, je kleiner das Molekulargewicht des betreffenden Gases ist.

Es kann danach allgemein behauptet werden, daß die Vermutungen, die zuerst von Hrn. Lenard ausgesprochen und von ihm für Wasserstoff direkt als zutreffend bewiesen wurden, sich bei allen untersuchten Gasen bestätigen, wonach die Abweichung der Absorptionskoeffizienten vom Massenproportionalitätsgesetz als eine notwendige Forderung der Tatsache anzusehen ist, daß bei der Annahme einer Zusammengesetztheit aller Atome der Materie aus gleichartigen Grundbestandteilen — Dynamiden — die Unterscheidungsmerkmale in kleinen spezifischen Verschiedenheiten dieser Bestandteile zu suchen sind. Als *eine* solche Verschiedenheit ist die Variabilität der Dynamidenmomente zu betrachten. Die Größe oder der Querschnitt eines Moleküls zeigt sich nach unseren gewonnenen Erfahrungen abhängig vom Querschnitt seiner Dynamiden oder von der Größe des elektrischen Kraftfeldes derselben, und diese Dynamiden sind es auch, welche das Verhalten der Moleküle im elektrischen Felde bedingen.

55. Es drängt sich jetzt die Frage auf, ob spezifische Verschiedenheiten ausschließlich in einem verschiedenen Moment der Dynamiden begründet wären oder ob noch andere Faktoren hier in Betracht kämen. Es bedeutet ein näheres Eingehen auf diese Frage, wenn wir versuchen, an der Hand der gewonnenen Erkenntnis das Gebiet der verschiedenartigen physikalischen und chemischen Erscheinungen zu betreten, um zu untersuchen, ob auch für diese ausschließlich die Größe der nun bekannten Dynamidenkraftfelder maßgebend sei. Dabei fällt auf, daß gerade diejenigen Elemente, welche chemisch wenig aktiv sind, wie z. B. die beiden einatomigen Gase Argon und Helium, in ähnlicher Weise das Gold, relativ sehr kleine Dynamidenmomente besitzen, während der stark aktive Wasserstoff sich durch ein sehr großes Kraftfeld auszeichnet. Die Unfähigkeit der beiden erstgenannten Gase, Atome anderer Elemente an sich zu binden, scheint soweit gesteigert, daß sie selbst ihre eigenen Atome nicht merklich anziehen und infolgedessen keine Neigung zeigen zur Bildung zweiatomiger Moleküle, und ebenso scheint es verständlich, daß die Verflüssigung

von Helium deshalb so große Schwierigkeit bietet, weil zu den kleinen Kraftfeldern desselben noch ihr gegenseitiger großer Abstand kommt.

Wenn danach anzunehmen ist, daß auch die sogenannten chemischen Kräfte, welche die Atome verschiedener Materie aufeinander ausüben, zum Teil wenigstens von der Größe ihrer elektrischen Kraftfelder herrühren, so bietet die Ausdehnung dieser Vorstellung auf einen weiteren Kreis in Betracht kommender Erscheinungen doch einige Schwierigkeit, die vielleicht eher einer einfachen Lösung entgegensehen kann, wenn einmal weitere wichtige Elemente in den Kreis der Untersuchung gezogen sind. Sehr verständlich erscheint der Versuch, die chemische Wirkung zweier Atome aufeinander in erster Linie auf entgegengesetzte Ladungen derselben zurückzuführen, die sich im Innern eines Gases infolge sekundärer Strahlung ausbilden könnten. Damit dürfte sich beispielsweise die Ozonbildung in von Kathodenstrahlen durchsetzter Luft und Ähnliches ungezwungen erklären, und es dürfte dann die Größe der „chemischen Affinität" physikalisch fixiert sein durch die Zahl der von einem Atom abgespaltenen oder aufgenommenen negativen Quanten, welche abhängen wird 1. von der Art und Intensität der auslösenden Ursachen, 2. von der Zahl vorhandener Dynamiden, d. h. vom Molekulargewicht — diese Forderung dürfte der Gesetzmäßigkeit des periodischen Systems gerecht werden —, 3. von der spezifischen Fähigkeit der Atome, negative Quanten festzuhalten oder loszulassen — diese scheint in erster Linie eine Funktion der Kraftfelder der Dynamiden zu sein. Schließlich ist wohl Wert zu legen auf eine verschiedene Gruppierung der Dynamiden im Atom, wie die Beobachtungen der Lichtemission sie nahelegen.

Zum Schlusse erfülle ich die angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Dr. Lenard, auf dessen Anregung hin die Untersuchungen begonnen wurden, meinen herzlichsten Dank zu sagen für das große Interesse, das er jederzeit dieser Arbeit entgegenbrachte.

Kiel, den 9. April 1905.

(Eingegangen 12. April 1905.)

2. *Zur Theorie der Kapillarschicht;* *von G. Bakker.*

§ 1. Kriterien für das Gleichgewicht einer Flüssigkeit bez. nach Gauss (1830) und nach Gibbs (1876).

Die Theorie der Kapillarität von Laplace, die wir zu den schönsten Errungenschaften der Wissenschaft rechnen können, welche wir dem großen Mathematiker verdanken, ist durch Gauss auf meisterhafte Weise vervollständigt worden. Die Laplacesche Theorie kann in der Hauptsache durch zwei Sätze ausgedrückt werden:

I. *Auf ein Element der Flüssigkeitsoberfläche wird infolge der kapillaren Kräfte ein Druck ausgeübt, der auf das Flächenelement senkrecht steht und dessen Größe* (auf die Flächeneinheit bezogen) *gleich*

$$K \pm \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \tag{1}$$

ist. Hier sind H und K Konstanten, welche nur von der Natur der Flüssigkeit abhängen. R_1 und R_2 sind die beiden Hauptkrümmungsradien an der Stelle des Flächenelementes. In der Formel ist das obere Zeichen anzuwenden, wenn die Oberfläche nach außen konvex ist, das untere, wenn sie nach außen konkav ist.

II. *Dieselbe Flüssigkeit schneidet dieselbe feste Substanz stets unter gleichem Winkel.* Dieser Winkel ist also von der Gestalt der Oberfläche unabhängig.

Von den erwähnten beiden Sätzen ist es Laplace indesen nur gelungen, den ersten befriedigend zu begründen. Den zweiten hat er lediglich für eine besondere Form des Gefäßes abgeleitet, während der Satz in Wirklichkeit auch für *beliebige* Grenzflächen gilt. Somit enthält die Laplacesche Theorie eine wesentliche Lücke, durch die Gauss veranlaßt wurde, eine strengere Begründung der Theorie zu ersinnen. Diese strengere Gausssche Theorie, die zu derselben Differentialgleichung für die Oberfläche führt, gibt aber zugleich die Allgemeingültigkeit des zweiten Satzes.

Die Gausssche Theorie geht bekanntlich von dem allgemeinen mechanischen Prinzip der virtuellen Verschiebungen von Joh. Bernouilli[1]) aus, und kann auf folgende Weise ausgesprochen werden:

An den Punkten α, β, γ etc. mögen die Kräfte P, Q, R etc. angreifen. Wir erteilen den Punkten irgendwelche unendlich kleine, mit der Natur der Verbindungen verträgliche umkehrbare Verschiebungen und bilden von denselben die Projektionen δp, δq, δr etc. auf die Richtungen der Kräfte. Diese Projektionen betrachten wir als positiv, wenn sie in die Richtung der Kraft fallen, als negativ, wenn sie in die entgegengesetzte Richtung fallen. Die Produkte $P\delta p$, $Q\delta q$, $R\delta r, \ldots$ heißen virtuelle Momente und haben in den beiden eben erwähnten Fällen ein entgegengesetztes Zeichen. Das Prinzip sagt nun, daß für den Fall des Gleichgewichtes:

$$P\delta p + Q\delta q + R\delta r + \ldots = 0. \tag{2a}$$

Haben die betrachteten Kräfte alle eine Kräftefunktion und ist W die gesamte potentielle Energie, so wird die Gleichung:

$$\delta W = 0. \tag{2b}$$

Gauss setzt ebenso wie Laplace eine Potentialfunktion für die Kräfte zwischen den Flüssigkeits*elementen* voraus und findet bei Voraussetzung einer *konstanten* Densität ϱ nach Vernachlässigung des Teiles der potentiellen Energie, welche nur von der *gegenseitigen Lagerung* der *Oberflächen*elemente abhängt, für den Ausdruck der potentiellen Energie einer Flüssigkeit auf sich selbst:

$$a\varrho^2 v + Hs, \tag{3}$$

wo a und H Konstanten, v das Gesamtvolumen und s die Größe der Flüssigkeitsoberfläche darstellen. Der Ausdruck (3) soll nun so variiert werden, daß v keiner Änderung unterliegt. Steht also die Flüssigkeit unter einem äußeren Druck p, aber

1) Die Gültigkeit dieses Prinzipes wurde zuerst von Stevin zu Ende des 16. Jahrhunderts bei Untersuchung des Gleichgewichtes der Rollen und Rollensysteme bemerkt: „Ut spatium agentis ad spatium patientis, sic patientis ad potentiam agentis“ (E. Mach, Die Mechanik in ihrer Entwickelung).

ohne Einfluß anderer äußerer Kräfte, so ist das virtuelle Moment von p Null und (3) gibt:

$$\delta(Hs) = H\delta s = 0 \quad \text{oder} \quad \delta s = 0,$$

und wir erhalten für die Oberfläche der Flüssigkeit die Kugelform ($\delta v = 0$ weil ϱ als eine Konstante betrachtet wird).

Hat man einen Flüssigkeitstropfen auf einer horizontalen Ebene, ist $d\tau$ ein Volumelement, z seine Höhe oberhalb dieser Ebene, während als äußere Kraft nur die Schwere betrachtet wird, so wird die Bedingung für das Gleichgewicht:

$$\delta\left\{Hs + \varrho g \int z\, d\tau\right\} = 0. \tag{4}$$

Wenn ds ein Element der freien Flüssigkeitsoberfläche und δn ein Differential der äußeren Normalen darstellt, während r und r' die Hauptkrümmungsradien im betrachteten Punkt bedeuten, so ist:

$$\delta \int z\, d\tau = \int z\, \delta n\, ds$$

und

$$\delta s = \int \delta\, ds = \int \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'}\right) \delta n\, ds.$$

Gleichung (4) wird also:

$$g\varrho \int z\, \delta n\, ds + H \int \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'}\right) \delta n\, ds = 0,$$

und da δn für Punkte der freien Flüssigkeitsoberfläche ***umkehrbar*** ist:

$$g\varrho z + H\left\{\frac{1}{r} + \frac{1}{r'}\right\} = \text{Konstante}. \tag{5a}$$

H ist die Laplacesche Konstante oder die Arbeit, um die Flüssigkeitsoberfläche um eine Einheit zu vergrößern. Da nun der hydrostatische Druck nur um eine Konstante mit $-g\varrho z$ differiert, so gibt (5)

$$\text{Druck} = \text{Konstante} + H\left\{\frac{1}{r} + \frac{1}{r'}\right\}. \tag{5b}$$

Gleichung (5) drückt also im wesentlichen den ersten Laplaceschen Satz aus. Es ist aber nicht überflüssig, zu bemerken, daß Laplace in seiner Gleichung (1) unter dem Druck etwas anderes verstand als den hydrostatischen. Denn der Molekulardruck K von Laplace ist kein hydrostatischer Druck, sondern

das, was wir heute die Kohäsion oder den inneren Druck nennen, und wenn wir der Kapillarschicht Dicke zuschreiben, so müssen die betrachteten Punkte, wofür (5) aufgestellt ist, unmittelbar an der *inneren* Seite der Kapillarschicht gewählt werden. Da aber die Differenz zwischen thermischem Druck und Kohäsion den hydrostatischen Druck gibt und in den Theorien von Laplace und Gauss die Dichte *und deshalb auch der thermische Druck* als eine Konstante betrachtet werden muß, erhält man durch Substraktion des thermischen Druckes aus (1) unmittelbar (5 b).

Für die Ableitung des zweiten Laplaceschen Satzes aus der Gaussschen Theorie vgl. man weiter: F. Neumann, Vorlesungen über die Theorie der Kapillarität. Herausgegeben von Dr. A. Wangerin. Leipzig, B. G. Teubner. Dieser Satz kann übrigens als ein besonderer Fall des Satzes betrachtet werden, welcher die Abhängigkeit der Kantenwinkel von drei zusammenstoßenden Flüssigkeiten gibt und welcher sehr einfach durch die Theorie der Oberflächenspannung erklärt werden kann (Thomas Young (1803) und weitere Ausarbeitungen von Plateau und van der Mensbrugghe).

Der erste sowohl als der zweite Satz von Laplace wird durch die Beobachtungen bestätigt und die Gausssche Theorie ist deshalb genügend, um die gewöhnlichen Kapillarerscheinungen zu erklären. *Doch wissen wir, daß die Betrachtungen von Laplace und Gauss unvollständig sind in dreierlei Sinn.* Erstens wirken zwischen den Flüssigkeitselementen nicht nur die Volumkräfte, sondern zwischen einander berührenden Elementen auch der thermische Druck[1]); an zweiter Stelle ist nicht die *potentielle Energie* der Volumkräfte, sondern *die freie Energie*, wie Gibbs gezeigt hat, maßgebend für das Gleichgewicht, und endlich setzen Laplace und Gauss voraus, daß die Densität durch die ganze Masse der Flüssigkeit dieselbe ist. Die Erscheinungen der Kapillarität lehren aber, daß die Kohäsionskräfte und der thermische Druck verschiedener Natur sein müssen. Während n. l. der thermische Druck sich als eine Kontaktkraft äußert, hat die Kohäsion einen Raum[2]) als

1) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. **14.** p. 3. 1894.
2) G. Bakker, l. c. und **33.** p. 4. 1900.

Wirkungsfeld und kann nur als ein Flächendruck *berechnet* werden. Der thermische Druck, welcher nur abhängt von der Beschaffenheit der Flüssigkeit im betrachteten „Punkt", ist (bei bestimmter Temperatur) nur von der Densität in diesem Punkt abhängig. *Ist also die Densität der Flüssigkeit bis zur Oberfläche konstant, so ist es auch der thermische Druck.* Die gewöhnlichen wohl bekannten Betrachtungen über die Anziehungskräfte auf einen Massepunkt in der Flüssigkeit in der Nähe ihrer Oberfläche lehren, daß bei Voraussetzung einer konstanten Densität die Kraftintensität der Kohäsion *zunimmt* vom Inneren der Flüssigkeit nach der Oberfläche hin. Da nun die Differenz zwischen thermischem Druck und Kohäsion dem äußeren Druck gleich sein muß[1]), so sieht man also leicht ein, daß *die Flüssigkeitsdensität nicht konstant sein kann bis zu ihrer Oberfläche.* Die Dichte der Flüssigkeit muß deshalb in der Nähe der Oberfläche, welche wir als eben betrachten wollen, einer Änderung unterliegen. Denken wir erstens, daß die Dichte vom Innern nach der Oberfläche hin zunimmt und daß also die Oberfläche scharf begrenzt ist, so würde, da alle Flüssigkeiten verdampfen, das Kräftefeld der Molekularkräfte unmittelbar eine Quantität Dampf auf die Flüssigkeitsoberfläche niederschlagen, und die Dichte würde in der Übergangsschicht zwischen homogener Flüssigkeit und homogenem Dampf ein Maximum zeigen. Solch ein Gleichgewicht ist aber aus folgenden Gründen sehr unwahrscheinlich. Betrachten wir n. l. ein Säulchen in der Übergangsschicht mit einer Höhe dh senkrecht auf der Oberfläche der Schicht und mit einem Durchschnitt Eins. Setzen wir dh positiv voraus in einer Richtung von der Flüssigkeit nach dem Dampf hin, so wirkt auf die Grundfläche (nach der Flüssigkeit gekehrt) in der Richtung Flüssigkeit–Dampf der thermische Druck θ und auf die gegenüberliegende Seite der Druck:

$$-\left(\theta + \frac{d\theta}{dh} dh\right),$$

während die Kohäsionskräfte eine Resultante

$$-\varrho \frac{dV}{dh} dh \quad (V = \text{Potential der Anziehungskräfte})$$

1) Die Änderungen der Densität durch die Wirkung der Schwere sind hier unwesentlich.

liefern (in der positiven Richtung von dh). Das Gleichgewicht macht also die Bedingung:

$$(6)\quad \theta - \theta - \frac{d\theta}{dh}dh - \varrho\frac{dV}{dh}dh = 0 \quad \text{oder} \quad d\theta = -\varrho\, dV.$$

notwendig. Zwischen dem thermischen Druck und dem Potential der Anziehungskräfte der Volumelemente erhalten wir also dieselbe Beziehung wie in der Hydrostatik zwischen dem Potential der äußeren Kräfte und dem hydrostatischen Druck. Hätten wir auch äußere Kräfte betrachtet, und wäre das Potential dieser Kräfte durch V_1 dargestellt, so würde man erhalten haben:

$$(6a)\quad d\theta = -\varrho\, dV - \varrho\, dV_1.$$

Da θ nur von der Dichte im betrachteten Punkt abhängen soll, können wir diese Größe betrachten als den thermischen Druck in einer homogenen Phase, deren Dichte der Dichte im betrachteten Punkt gleich ist. Deshalb:

$$\theta = p + a\varrho^2,$$

wenn p der Druck wäre in einer solchen homogenen Phase bei derselben Temperatur, wie sie in Wirklichkeit in dem betrachteten Raum besteht; $a\varrho^2$ ist der Molekulardruck von Laplace oder die Kohäsion in der homogenen Phase ϱ.

Durch Differentiation:

$$d\theta = dp + 2a\varrho\, d\varrho$$

und Substitution in (6):

$$dp + 2a\varrho\, d\varrho = -\varrho\, dV$$

oder:

$$(7)\quad v\, dp + 2a\, d\varrho = -dV.$$

Ist μ das thermodynamische Potential für die betrachtete Phase und μ_1 ihr Wert für die Flüssigkeit[1]), so erhalten wir durch Integration von Gleichung (7):

$$(8)\quad \mu - \mu_1 + 2a(\varrho - \varrho_1) = -(V - V_1).$$

Die Größe a ist der Koeffizient des Laplaceschen Ausdruckes für den Molekulardruck (welcher hier als Kohäsion aufgefaßt worden ist), und Gauss hat gezeigt, daß das Potential

1) Also auch in den Dampf.

der potentiellen Energie einer homogenen Phase (abgesehen von ihrer Oberflächenenergie) durch

$$V = -2a\varrho$$

ausgedrückt wird, wo nun a wieder derselbe Koeffizient ist wie in dem Laplaceschen Ausdruck $a\varrho^2$ für die Kohäsion.[1]) Für die Flüssigkeit haben wir also:

$$V_1 = -2a\varrho_1,$$

und die Gleichung (8) wird:

$$V + 2a\varrho = \mu_1 - \mu. \tag{9}$$

Nun findet man mit Hilfe der Taylorschen Reihe (Maxwell, Rayleigh, van der Waals) für eine ebene Kapillarschicht für das Potential in einem Punkt ihrer Masse:

$$V = -2a\varrho - \frac{2c_2}{1.2}\frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{2c_4}{1.2.3.4}\frac{d^4\varrho}{dh^4} - \cdots,$$

wo c_2, c_4 Koeffizienten sind, die von der Kräftefunktion der Volumkräfte abhängen, also:

$$\mu - \mu_1 = \frac{2c_2}{1.2}\frac{d^2\varrho}{dh^2} + \frac{2c_4}{1.2.3.4}\frac{d^4\varrho}{dh^4} + \cdots,$$

oder durch Integration über die Dicke der Kapillarschicht:

$$\int_1^2 \mu\, dh = \mu_1 h \quad \text{oder} \quad \frac{1}{h}\int_1^2 \mu\, dh = \mu_1, \tag{10a}$$

wenn h die Dicke der Kapillarschicht bedeutet, deshalb: *der Mittelwert des thermodynamischen Potentiales* (der homogenen Phasen[2]) *in der Kapillarschicht ist dem Wert des thermodynamischen Potentiales in der homogenen flüssigen und dampfförmigen Phase gleich.* Weiter folgt aus Gleichung (9) im Zusammenhang mit (10):

$$\int_1^2 V\, dh = -2a\int_1^2 \varrho\, dh = -2am,$$

wenn m die Masse der Kapillarschicht pro Einheit ihrer Ober-

1) In seiner „Kontinuität etc." hat van der Waals diese Beziehung besonders einfach hervortreten lassen (I. p. 31).

2) *Bei jedem Punkte* der Kapillarschicht denke man sich eine *homogene* Phase, deren Dichte der Dichte im betrachteten Punkt gleich ist.

fläche darstellt. Ist $\bar{\varrho}$ die mittlere Dichte oder $m = \bar{\varrho} h$, so findet man noch

$$\frac{1}{h}\int_1^2 V d h = -2 a \bar{\varrho}, \tag{10b}$$

oder *der Mittelwert des Potentiales der Anziehungskräfte von Laplace wird für die Kapillarschicht auf dieselbe Weise aus dem Mittelwert der Dichte berechnet, wie für eine homogene Phase das Potential aus der Dichte.*

Hätte also die Densität in der Kapillarschicht ein Maximum ohne Minimum, so würde die Gleichung (10a) schwer verständlich sein.

Aus obigen Betrachtungen schließen wir deshalb:

1. daß die Dichte einer Flüssigkeit sich in der Nähe ihrer Oberfläche ändert,

2. daß die Dichte durch die Übergangsschicht hin stetig abnimmt bis die Dampfdichte erreicht ist. Poisson hat schon die Theorien von Laplace und Gauss in dieser Richtung vervollständigt, bemerkt aber *irrigerweise*, daß ohne diese Densitätsänderung die Kapillaritätserscheinungen nicht zustande kämen. Hierauf hat J. Stahl[1]) hingewiesen und aus meinen Betrachtungen in früheren Arbeiten[2]) folgt, daß die Kapillarkonstante von Laplace allerdings eine Differenz zwischen den Kohäsionen *in* der Richtung bez. *senkrecht auf* die Richtung der Oberflächenschicht fordert, aber hierbei ist nicht *unbedingt* eine *stetige* Änderung der Dichte erforderlich. Die Frage, ob eine konstante Dichte bis zur Oberfläche der Flüssigkeit eine Differenz zwischen den Kohäsionen *in* der Richtung bez. *senkrecht auf* die Richtung der Oberfläche zur Folge hat (und deshalb eine Kapillarspannung), bietet aber nur mathematisches Interesse, denn aus obigen Betrachtungen geht genügend hervor, daß der Übergang ein stetiger sein muß, wobei die Dichte abnimmt vom Inneren der Flüssigkeit nach der Oberfläche hin. (Die Dicke dieser Übergangsschicht habe ich berechnet[3]) und Werte erhalten, welche in Übereinstimmung sind mit den

1) J. Stahl, Pogg. Ann. 139. 1870.
2) G. Bakker, Ann. d. Phys. 14. p. 612. 1904.
3) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. 51. p. 359 u. 361. 1905.

bekannten Messungen von Quincke, Reinold und Rücker und Vincent).

Ich kann denn auch Weiler nicht beistimmen, wenn er in seinem Physikbuch 2. Teil, p. 35 sagt:

„Das Flüssigkeitshäutchen entsteht, weil die Moleküle an der Oberflächenschicht stärker zueinander hingezogen und deshalb mehr verdichtet werden als an tiefer gelegenen Stellen, wo sich die Anziehungen gegenseitig teilweise aufheben." Es sei mir gestattet, zu bemerken, daß im Mittelpunkt einer Wasserkugel von der Größenordnung der Erde die Anziehungen sich auch gegenseitig aufheben und die Intensität des Kräftefeldes der Gravitation im Mittelpunkt Null ist; aber wir schließen hieraus nicht, daß die Dichte der Wasserkugel für diesen Punkt kleiner ist als an der Oberfläche, denn die Größenordnung des *Druckes* wird im Mittelpunkt gegeben durch die Formel:

$$p = \frac{3}{8\pi f} g_0^2 \,^{1}),$$

wo g_0 die Beschleunigung der Schwere an der *Oberfläche* der Wasserkugel und f die Gravitationskonstante bedeutet. Da f sehr klein ist, würde für eine Wasserkugel von der Größe unserer Erde der innere Druck im Mittelpunkt sehr groß ausfallen. Die Analogie des Kräftesystems der Volumkräfte eines sehr kleinen Tropfens mit dem der gravitierenden Wasserkugel ist vielleicht die einfachste Weise, um unmittelbar einzusehen, daß die Dichte in der Kapillarschicht nach der Oberfläche hin *ab*nimmt; *denn die Analogie ist nicht scheinbar.* Die Kapillarwirkungen können n. l. sehr gut erklärt werden durch Volumkräfte gleicher Art wie die gravitierenden Newtonschen Kräfte. Die Newtonschen Kräfte machen übrigens schon theoretisch das wirkliche Bestehen von einer Attraktionssphäre unmöglich. Daß die Berechnungen sich durch Einführung einer solchen Sphäre erleichtern, ist eine andere Sache und sagt weiter nichts, als daß die Kräfte der Molekeln in der nächsten Nähe des betrachteten Masseteilchens *maßgebend*

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 13. p. 564. 1904. Wenn die Dichte der Kugel als eine Konstante betrachtet würde, so wäre die Formel für p exakt.

sind, d. h. die Erscheinungen der Kapillarität sind praktisch unabhängig von der totalen Quantität der betrachteten Massen.

Wie ich bemerkte, sind die Theorien von Gauss und Laplace unvollständig in *dreierlei* Richtung. Ausgenommen, daß sie die Dichte der Flüssigkeit als eine Konstante voraussetzen, betrachten sie nicht die *zwei* Kräfte *verschiedener* Natur, welche in der Flüssigkeit wirken, sondern nur eine: die Volumkraft der Kohäsion. Weiter, wie schon bemerkt worden ist, ist nicht *die potentielle Energie* der Volumkräfte, sondern *die freie Energie* maßgebend für das Gleichgewicht. Woher kommt es nun, daß die Gausssche Theorie ebensogut wie die Anwendung des Gibbsschen Prinzipes den ersten und zweiten Laplaceschen Satz gleich gut erklären? Sehr einfach; potentielle Energie sowohl als freie Energie nehmen beide bei Vergrößerung (isothermisch) der Oberfläche der Flüssigkeit dieser Vergrößerung proportional zu, und der Ausdruck für den Wert der Größe, welche ein Minimum werden soll, wird in beiden Fällen durch Formel (3) ausgedrückt. *Die mathematische Seite des Problems bleibt deshalb unberührt.* Nur H hat eine andere *Bedeutung* erhalten und die Kapillaritätskonstante von Laplace muß als die Zunahme der *freien Energie* betrachtet werden, wenn die Oberfläche der Flüssigkeit um eine Einheit vergrößert wird. Das können wir auch einfach analytisch zeigen. In einem Gefäß befinde sich Flüssigkeit in Berührung mit ihrem (gesättigten) Dampf. Vergrößern wir nun auf umkehrbare Weise durch die Bewegung zweier Kolben P und Q (Fig. 1) die Berührungsfläche AB *ohne das Volum des Gefäßes* zu ändern, so wirkt die Kapillarspannung bei B als ein Zug auf den Kolben P und man erhält:

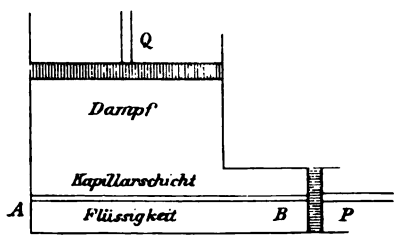


Fig. 1.

$$T d\eta = d\varepsilon - H ds, \tag{11}$$

wenn ds die Vergrößerung der Berührungsoberfläche darstellt. Jede homogene Phase (Flüssigkeit und Dampf) hat eine Quantität Materie zur Bildung des neuen Teiles der Kapillarschicht

abgegeben. Ist die Berührungsoberfläche AB um eine Einheit vergrößert, so wird $ds = 1$, und schreiben wir für die Zunahme der Energie pro Einheit der Oberflächevergrößerung nach der Gibbsschen Weise ε_s etc., so gibt (11) unmittelbar:

$$T\eta_s = \varepsilon_s - H \quad \text{oder} \quad H = \varepsilon_s - T\eta_s. \tag{12}$$

Daß aber in der Laplace-Gaussschen Theorie die gebundene Energie keine Rolle spielen könnte, ist sofort klar. Übrigens kommt das auf dasselbe hinaus, daß die Arbeit des thermischen Druckes bei Änderung der Dichte vernachlässigt wird, wie auch aus folgenden Betrachtungen hervorgeht.

Als Bedingung für das Gleichgewicht einer Flüssigkeit haben wir oben Gleichung (6) gefunden. Wir wollen nun zeigen, daß diese Bedingung gleichwertig ist mit dem Kriterium von Gibbs. Betrachten wir dazu die Variation des Volumintegrals:

$$\int \varrho \left\{ \int_1 \frac{\theta\, d\varrho}{\varrho^2} + \tfrac{1}{2} V \right\} d\tau \,^{1}),$$

wo θ der thermische Druck, ϱ die Dichte und V das Potential der Laplaceschen Volumkräfte für einen bestimmten Punkt der Flüssigkeit darstellt. Nun ist:

$$\delta \int \varrho \left\{ \frac{\theta\, d\varrho}{\varrho^2} + \tfrac{1}{2} V \right\} d\tau$$

$$= \int \left\{ \delta\varrho \left(\int_1 \frac{\theta\, d\varrho}{\varrho^2} + \tfrac{1}{2} V \right) + \varrho \left(\frac{\theta\, \delta\varrho}{\varrho^2} + \tfrac{1}{2} V \right) \right\} d\tau$$

$$= \int \left\{ \delta\varrho \left(V + \int_1 \frac{\theta\, d\varrho}{\varrho^2} \right) + \frac{\theta\, \delta\varrho}{\varrho} \right\} d\tau = \int \left\{ \delta\varrho \left(V + \int_1 \frac{d\theta}{\varrho} \right) \right\} d\tau.$$

Wird so variiert, daß

$$\delta \int \varrho\, d\tau = 0,$$

so kann man die Variation des obigen Integrales auch auf folgende Weise schreiben:

$$\int \delta\varrho \left\{ \int_1 \frac{d\theta}{\varrho} + V - V_1 \right\} d\tau,$$

1) Der Index 1 hat Beziehung auf einen Nullzustand.

wenn V_1 das Potential einer homogenen Nullphase bedeutet. Die Bedingung, daß die Variation Null sein soll, gibt also:

$$\int_1 \frac{d\theta}{\varrho} + V - V_1 = \text{Konst.} \quad \text{oder} \quad d\theta = -\varrho\, dV$$

und das ist Gleichung (6).

Die Bedingungen:

$$\delta \int \varrho \left\{ \int_1 \frac{\theta\, d\varrho}{\varrho^2} + \tfrac{1}{2} V \right\} d\tau = 0 \tag{13}$$

und

$$\delta \int \varrho\, d\tau = 0 \tag{14}$$

sind zusammen deshalb gleichwertig mit der Gleichung:

$$d\theta = -\varrho\, dV. \tag{15}$$

Betrachten wir nun isothermische Änderungen der Energie, wie in der Gaussschen Theorie vorausgesetzt wird, als Änderungen der potentiellen Energie, so kann für *eine homogene Phase* in der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung:

$$p = T\left(\frac{\partial \eta}{\partial v}\right)_T - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$$

$T(\partial\eta/\partial v)_T$ als der thermische Druck aufgefaßt werden, während $(d\varepsilon/dv)_T$ die Kohäsion (Molekulardruck von Laplace) darstellt. Da aber der thermische Druck nur abhängt von der Dichte im betrachteten Punkt selbst, so kann *auch für die Kapillarschicht*

$$T\left(\frac{\partial \eta}{\partial v}\right)_T = -T\varrho^2\left(\frac{\partial \eta}{\partial \varrho}\right)_T$$

als der thermische Druck aufgefaßt werden. Also:

$$\theta = -T\varrho^2\left(\frac{\partial \eta}{\partial \varrho}\right)_T$$

oder

$$-T\eta = \int_1 \theta\, \frac{d\varrho}{\varrho^2}.$$

Die Gibbssche Bedingung:

$$\delta \int \varrho\,(\varepsilon - T\eta)\, d\tau = 0$$

kann deshalb auch wie folgt geschrieben werden:

$$\delta \int \tfrac{1}{2} V \varrho\, d\tau + \delta \int \left\{ \varrho \left(\int_1 \frac{\theta\, d\varrho}{\varrho^2} \right) \right\} d\tau,$$

aber das ist gerade Gleichung (13), welche im Zusammenhang mit Gleichung (14) (die zweite Bedingung von Gibbs) identisch war mit Gleichung

$$d\theta = -\varrho\, dV. \tag{15}$$

Gleichung (15) oder (6) oben hat Bedeutung für jede Richtung und gibt für ein rechtwinkliges Koordinatensystem:

$$\begin{cases} \dfrac{d\theta}{dx} = -\varrho \dfrac{dV}{dx}, \\ \dfrac{d\theta}{dy} = -\varrho \dfrac{dV}{dy}, \\ \dfrac{d\theta}{dz} = -\varrho \dfrac{dV}{dz}. \end{cases} \tag{16}$$

Statt der von Gauss benutzten Bedingung, wonach das *Gesamtvolumen* der Flüssigkeit einen gegebenen Wert besitzt, stellt Neumann[1]) sich die Flüssigkeit als ein Aggregat von Massenteilchen vor, die den Raum kontinuierlich erfüllen, und setzt voraus, daß kein Element derselben bei einer Verschiebung sein Volumen ändere. *Für jedes Volumenelement* gibt die Bedingung für das Gleichgewicht also:

$$\delta(d\tau) = 0.$$

Sind μ unbekannte Faktoren, und ist W die totale potentielle Energie der Flüssigkeit, so erhält Neumann durch Variation des Ausdruckes $W + \Sigma \mu\, d\tau$:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu}{dx} + \varrho \frac{dV}{dx} &= 0, \\ \frac{d\mu}{dy} + \varrho \frac{dV}{dy} &= 0, \\ \frac{d\mu}{dz} + \varrho \frac{dV}{dz} &= 0, \end{aligned}$$

wenn wieder V das Potential der Volumkräfte bedeutet. *Man sieht also, daß die Größe μ von Neumann den thermischen Druck darstellt*; denn oben fanden wir, wenn V das Potential der inneren und V_1 das Potential der äußeren Kräfte darstellt, allgemein:

$$d\theta = \varrho\, dV - \varrho\, dV_1 \quad \text{(Gleichung (6a))},$$

1) F. Neumann, Vorlesungen über die Theorie der Kapillarität p. 212ff. B. G. Teubner. Leipzig 1894.

und Neumann nimmt die beiden Potentiale zusammen. Irrigerweise hat er aber μ als den *hydrostatischen* Druck gedeutet.

Die Differenz zwischen der Gaussschen Theorie einerseits und der Gibbsschen Theorie andererseits besteht also darin, daß die erstere Entropie und thermischen Druck nicht berücksichtigt, während die Theorie von Gibbs, welche die freie Energie als maßgebend für das Gleichgewicht betrachtet, die Entropie als Unterteil der freien Energie einführt. Wie oben bemerkt ist, kann nun wieder die gebundene Energie $T\eta$ betrachtet werden als das Integral des thermischen Druckes:

$$-T\eta = \int_1 \theta \frac{d\varrho}{\varrho^2} \quad \text{oder} \quad T\eta = \int_1 \theta \, dv.$$

Die Theorie von Neumann steht gewissermaßen zwischen der Theorie von Laplace-Gauss einerseits und der Theorie von Gibbs andererseits.

§ 2. Formel für die Kapillaritätskonstante.

Wenn H die Kapillaritätskonstante von Laplace, ϱ_1 die Dichte der Flüssigkeit und ϱ_2 die Dichte des Dampfes darstellt, so ist bekanntlich die Steighöhe der Flüssigkeit in einer Kapillare in einem Raum, der nur Flüssigkeit und Dampf enthält, dem Ausdruck:

$$\frac{H}{\varrho_1 - \varrho_2}$$

proportional. Andererseits ändert sich diese Steighöhe der Abnahme der Temperatur proportional. (Ausgenommen für Temperaturen in der unmittelbaren Nähe der kritischen Temperatur.) So fand z. B. Verschaffelt[1]) für die Steighöhe von CO_2 in einer Kapillare, welche einen Radius von 0,0441 mm hatte:

$$\mathfrak{H} = 26{,}04 - 0{,}825\, t. \tag{17}$$

Nun ist:

$$\frac{26{,}04}{0{,}825} = 31{,}5.$$

Setzen wir also nach van der Waals $T/T_k = m$, so erhalten wir:

$$\mathfrak{H} = \alpha(1 - m).$$

1) J. E. Verschaffelt, Abhandlungen der Kon. Ak. v. Wetensch. Amsterdam 1896/97. p. 94—103; Comm. from the Lab. of Phys. Leiden, Nr. 28. 15 pp.

Wenn $\varkappa$ also eine Konstante bedeutet, so haben wir auch:

$$\frac{H}{\varrho_1 - \varrho_2} = \varkappa(1 - m).$$

Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Beziehung bis zu der kritischen Temperatur erfüllt ist, denn die Theorie der Kapillarität von van der Waals, deren Voraussetzungen in der Nähe der kritischen Temperatur am ehesten erfüllt sind, gibt in der unmittelbaren Nähe dieser Temperatur:

$$H = H_0(1 - m)^{5/3},$$

wo H_0 eine Konstante darstellt und weiter:

$$\varrho_1 - \varrho_2 = 2\beta\varrho_\varkappa(1 - m)^{1/3},$$

wo wieder β eine Konstante bedeutet. Deshalb wird wieder:

$$\frac{H}{\varrho_1 - \varrho_2} = \varkappa(1 - m).$$

Allgemein setze ich also:

$$H = \varkappa(1 - m)(\varrho_1 - \varrho_2). \tag{18}$$

In seiner Arbeit „Remarques sur le Théorème des états correspondants" (vgl. auch Annales de Toulouse V) gibt Mathias empirische Formeln für die Densitäten der Flüssigkeit und des Dampfes. Für die Dampfdichte findet er allgemein:

$$\varrho_2 = A(1 - m - 1{,}124\sqrt{1 - m} + 0{,}579^2),$$

wo A eine Konstante darstellt.

Für CO_2 z. B.:

$$\varrho_2 = 1{,}295(1 - m - 1{,}13\sqrt{1 - m} + 0{,}579^2),$$

während für *flüssige* Kohlensäure die Dichte durch den Ausdruck:

$$\varrho_1 = 1{,}064\,(m - 0{,}569 + 1{,}655\sqrt{1 - m})$$

gegeben ist. Die Differenz der Densitäten wird deshalb durch eine Formel von der Form:

$$\varrho_1 - \varrho_2 = \alpha m + \beta\sqrt{1 - m} - \gamma$$

ausgedrückt; α, β und γ sind positive Konstanten.

Für CO_2 wird $\alpha = 2{,}36$ und $\gamma = 2{,}32$. In Wirklichkeit müssen aber α und γ denselben Wert haben, denn für $T = T_\varkappa$ wird $\varrho_1 = \varrho_2$.

Deshalb:

$$\varrho_1 - \varrho_2 = \alpha\,(m - 1 + \beta\sqrt{1 - m}. \tag{19}$$

Durch Substitution in Formel (18) erhalten wir also:

$$H = \varkappa(1 - m)\,(m - 1 + \beta\sqrt{1 - m}) \tag{20a}$$

oder, wie man auch kann setzen:

$$H = \varkappa(1 - m)^{5/3}\,(\beta - \sqrt{1 - m}). \tag{20b}$$

In der *unmittelbaren* Nähe der kritischen Temperatur kann $\sqrt{1 - m}$ vernachlässigt werden gegen β und wir erhalten für diesen Fall wieder die van der Waalsche Formel.

Für Äther gibt unsere Formel (20a) oder (20b):

$$H = 145\,(1 - m)^{5/3} - 119\,(1 - m)^2.$$

Hieraus folgt als Wert für H:

Für	$t =$	20°	150°	190°
	$H =$	16,49	3,12	0,15
Beobachtet:	$H =$	16,49	2,98	0,16

Will man die Kapillarkonstante H in den Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes ausdrücken, so kann man in Formel (18) $1 - m$ durch einen linearen Ausdruck von $\varrho_1 + \varrho_2$ ersetzen. Denn nach dem Gesetz von Cailletet-Mathias ist:

$$\varrho_1 + \varrho_2 - 2\,\varrho_\varkappa = \alpha(1 - m),$$

wo α eine Konstante bedeutet. Wir erhalten deshalb:

$$H = \varkappa(\varrho_1 - \varrho_2)(\varrho_1 + \varrho_2 - 2\,\varrho_\varkappa), \tag{21}$$

wo $\varkappa$ wieder eine Konstante ist.

In der Nähe der Schmelztemperatur kann die Dichte des Dampfes gegenüber der der Flüssigkeit vernachlässigt werden, während für viele Körper bei dieser Temperatur die Dichte ϱ_0 das Dreifache der kritischen Dichte ist. So fand Mathias[1]):

1) E. Mathias, Le Point Critique des Corps Purs p. 10.

Körper	$\varrho_\varkappa$	$^1/_3\,\varrho_0$	t (Schmelztemp.)
C_6H_6	0,3038	0,3000	0°
C_6H_5Fl	0,3543	0,3491	− 0,75
C_6H_5Cl	0,3665	0,3635	35°
C_6H_5Br	0,4860	0,4836	53°
C_6H_5J	0,5843	0,5808	77,8
CH_3OH	0,2775	0,2740	0
C_2H_5OH	0,2786	0,2690	0
C_3H_7OH	0,2777	0,2733	0
$(C_2H_5)_2O$	0,2631	0,2453	0
CH_3COOH	0,3516	0,3510	16,3
CCl_4	0,5557	0,5440	0
S_nCl_4	0,7414	0,7465	14,9
SO_2	0,5200	0,5043	−30

Nennen wir nun H_0 den Wert von H bei der Schmelztemperatur der genannten Körper, so gibt Formel (21):

$$H_0 = 3\,\varkappa\,\varrho_\varkappa^2$$

und deshalb:

$$H = \tfrac{1}{3} H_0 \frac{(\varrho_1 - \varrho_2)(\varrho_1 + \varrho_2 - 2\,\varrho_\varkappa)}{\varrho_\varkappa^2}, \tag{22a}$$

oder auch:

$$\frac{H}{H_0} = \tfrac{1}{3} \frac{\varrho_1^2 - \varrho_2^2}{\varrho_\varkappa^2} - \tfrac{2}{3} \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_\varkappa}. \tag{22b}$$

In der ursprünglichen Theorie von van der Waals sind die Laplaceschen Kräfte zwischen den Volumenelementen unabhängig von der Temperatur und der Koeffizient a der Laplaceschen Formel des Molekulardruckes ist also eine Konstante. Weiter habe ich gezeigt[1]), daß in diesem Falle die innere Verdampfungswärme r_i durch die Formel:

$$r_i = a(\varrho_1 - \varrho_2)$$

ausgedrückt wird. Nennt man nun die Kraft, mit welcher die Kapillarschicht (pro Einheit ihrer Oberfläche) zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes nach der Flüssigkeit hingezogen wird, den Molekulardruck, so ist also:

$$K = a(\varrho_1^2 - \varrho_2^2).$$

Aus (22b) erhalten wir deshalb:

$$\frac{H}{H_0} = \frac{K}{3\,a\,\varrho_\varkappa^2} - \frac{2\,r_i}{3\,a\,\varrho_\varkappa}. \tag{22c}$$

1) G. Bakker, Inaug.-Dissert. 1888.

Daß wirklich $a(\varrho_1^2 - \varrho_2^2)$ die Kraft darstellt, mit der die Kapillarschicht nach der Flüssigkeit hingezogen wird, kann wie folgt gezeigt werden. Diese Kraft muß n. l. im Gleichgewicht sein mit den thermischen Drucken, welchen die Flüssigkeit und der Dampf auf die Schicht ausüben. Nennen wir diese thermischen Drucke bez. θ_1 und θ_2 (Fig. 2) dann ist also:

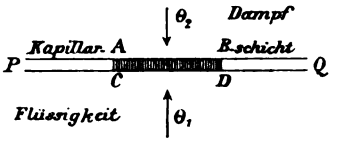


Fig. 2.

$$K_1 = \theta_1 - \theta_2 .$$

Nun ist sowohl in der Flüssigkeit, wie in dem Dampf, der Dampfdruck der Differenz zwischen thermischem Druck und Kohäsion gleich oder:

$$p_1 = \theta_1 - a\varrho_1^2$$

und

$$p_1 = \theta_2 - a\varrho_2^2 .$$

Deshalb:

$$K = \theta_1 - \theta_2 = a(\varrho_1^2 - \varrho_1^2) .$$

In der van der Waalsschen Theorie ist weiter:

$$a = 3 p_\varkappa v_\varkappa^2$$

und die Beziehung (22c) wird:

$$9\frac{H}{H_0} = \frac{K}{p_\varkappa} - 2\frac{r_i}{p_\varkappa v_\varkappa}, \tag{22d}$$

oder, wenn $R = p_\varkappa v_\varkappa / T_\varkappa$:

$$9\frac{H}{H_0} = \frac{K}{p_\varkappa} - \frac{2 r_i}{R T_\varkappa} . \tag{22e}$$

In der van der Waalsschen Theorie besteht also eine lineare Beziehung zwischen Kapillarkonstante, Molekulardruck und innerer Verdampfungswärme.

Bemerkung: Könnte man die Größe b in der van der Waalsschen Zustandsgleichung als eine Konstante betrachten, so hätte man:

$$p_1 = \frac{RT}{v_1 - b} - \frac{a}{v_1^2}$$

und

$$p_1 = \frac{RT}{v_2 - b} - \frac{a}{v_2^2} ,$$

wo v_1 und v_2 bez. die spezifischen Volumen der Flüssigkeit

bez. des Dampfes darstellen. Durch Substraktion der zwei Gleichungen findet man:

$$p_1 (v_2 - v_1) = a(\varrho_1 - \varrho_2) + a\,b(\varrho_2^2 - \varrho_1^2)$$

oder

$$b\,K = r_i - p_1\,u\,,$$

wo

$$u = v_2 - v_1\,.$$

Durch Substitution in Gleichung (22c):

$$9\,\frac{H}{H_0} = \frac{r_i - 3\,p_1\,u}{R\,T_\varkappa}\,.$$

Bedeutet also r die Verdampfungswärme, so ist also:

$$9\,\frac{H}{H_0} = \frac{r - 4\,p_1\,u}{R\,T_\varkappa}\,.$$

In der ursprünglichen van der Waalsschen Theorie würde also (wo a und b als Konstanten betrachtet werden), *die Kapillarkonstante von Laplace der Differenz zwischen der Verdampfungswärme und dem Vierfachen der äußeren Verdampfungsarbeit proportional sein.* Bei der kritischen Temperatur werden H, r und p, u Null und in *der Nähe* dieser Temperatur, also mit großer Annäherung:

$$r = 4\,p_1\,u\,.$$

Wirklich ist auch in der ursprünglichen van der Waalsschen Theorie bei der kritischen Temperatur:

$$\frac{r}{p_1\,u} = \frac{T_\varkappa}{p_\varkappa}\,\frac{d\,p_\varkappa}{d\,T} = 4\,.$$

Indessen wissen wir, daß der Wert des letzten Ausdruckes ungefähr 7 statt 4 ist. Ersetzen wir den Koeffizient a durch die Clausiussche Formel:

$$a = \frac{a_\varkappa}{T}$$

und betrachten wir b nicht mehr als eine Konstante, sondern als eine unbekannte Volumfunktion, so ist der (Dampf-)Druck gegeben durch:

$$p_1 = T f(v) - \frac{a_\varkappa}{T v^2}$$

und wird (vgl. oben):

$$r_i = \left(a - T\,\frac{d\,a}{d\,T}\right)(\varrho_1 - \varrho_2) = \frac{2\,a_\varkappa}{T}(\varrho_1 - \varrho_2).$$

Also durch Substitution in Gleichung (22b):

$$\frac{H}{T} = H_0 \left(\frac{K}{3 a_\varkappa \varrho_\varkappa^2} - \frac{r_i}{3 a_\varkappa \varrho_\varkappa} \right). \tag{23a}$$

Die Clausiussche Formel für a gibt[1]):

$$T \frac{d p_1}{d T} - p_1 = \frac{2 a_1}{T} \varrho_1 \varrho_2.$$

Da nun bei der kritischen Temperatur:

$$\frac{T}{p_1} \frac{d p_1}{d T} = 7$$

gesetzt werden kann, so wird:

$$a_\varkappa = 3 p_\varkappa v_\varkappa^2 T_\varkappa$$

und durch Substitution in (23a):

$$\frac{H}{T} = \tfrac{1}{9} \frac{H_0}{T_\varkappa} \left(\frac{K}{p_\varkappa} - \frac{r_i}{R T_\varkappa} \right). \tag{23b}$$

Es gibt also eine lineare Beziehung zwischen H/T, K und r_i, wenn die Zustandsgleichung von der Form:

$$p = T f(v) - \frac{a_\varkappa}{T v^2}$$

ist.

§ 3. Spannung und Energie der Kapillarschicht.

In einem Gefäß befinde sich Flüssigkeit nur in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf. Vergrößern wir nun auf umkehrbare Weise durch die Bewegung zweier Kolben P und Q die Berührungsoberfläche, *ohne das Volum des Gefäßes zu ändern*, so ist (vgl. oben Fig. 1):

$$T d \eta = d \varepsilon - H d s$$

oder nach der Gibbsschen Schreibweise:

$$H = \varepsilon_s - T \eta_s. \tag{24}$$

Zur Berechnung von ε_s denken wir uns eine Ebene der Oberfläche der Kapillarschicht parallel, so daß, wenn die Kapillarschicht weggenommen würde und die homogenen Phasen der Flüssigkeit bez. des Dampfes bis zu dieser Ebene fortgesetzt würden, die Quantität der Materie sich nicht änderte. Ist m

1) Zeitschr. für phys. Chem. 18. p. 4 (Formel 14').

die Masse der Kapillarschicht[1]), h' der Abstand unserer Ebene bis zu der flüssigen Phase und h die Dicke der Kapillarschicht, so hat man also:

$$h' \varrho_1 + (h - h') \varrho_2 = m,$$

oder:

$$h' = \frac{m - h\varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2} \quad \text{und} \quad h - h' = \frac{h\varrho_1 - m}{\varrho_1 - \varrho_2}.$$

Die Quantitäten der flüssigen bez. der dampfförmigen Phasen, welche die Kapillarschicht gebildet haben (man denke sich, daß die Oberfläche der Flüssigkeit um eine Einheit vergrößert wird), sind deshalb:

$$\frac{m\varrho_1 - h\varrho_1\varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2} \quad \text{und} \quad \frac{h\varrho_1\varrho_2 - m\varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2} \tag{25}$$

und die Summe ihrer Energien wird:

$$m\frac{\varrho_1\varepsilon_1 - \varrho_2\varepsilon_2}{\varrho_1 - \varrho_2} + \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{u} h, \tag{25a}$$

wo u die Differenz zwischen den spezifischen Volumina des Dampfes bez. der Flüssigkeit darstellt oder da die innere Verdampfungswärme r_i durch $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ dargestellt wird:

$$m\frac{\varrho_1\varepsilon_1 - \varrho_2\varepsilon_2}{\varrho_1 - \varrho_2} + \frac{r_i}{u} h. \tag{25b}$$

Nun folgt bekanntlich aus (24):

$$\varepsilon_s = H - T\frac{dH}{dT}$$

und weiter ist die Energie E der Kapillarschicht die Summe der Energie (25a) und ε_s. Deshalb:

$$E = H - T\frac{dH}{dT} + m\frac{\varrho_1\varepsilon_1 - \varrho_2\varepsilon_2}{\varrho_1 - \varrho_2} + \frac{r_i}{u} h, \tag{26a}$$

oder die Differenz zwischen dieser Energie und der Energie einer gleichen Quantität Flüssigkeit:

$$E - m\varepsilon_1 = H - T\frac{dH}{dT} + \frac{m(v - v_1)}{u} r_i, \tag{26b}$$

wenn v das Volum der Kapillarschicht *pro Einheit der Masse* darstellt.

---

1) Wenn wir es nicht ausdrücklich sagen, betrachten wir immer die Kapillarschicht pro Einheit ihrer Oberfläche.

Nun ist offenbar:

$$m r_i > E - m \varepsilon_1 ,$$

also:

$$H - T\frac{dH}{dT} + \frac{m(v - r_1)}{u} r_i < m r_i ,$$

oder, da $v > v_1$:

$$m > \frac{H - T\frac{dH}{dT}}{r_i} . \tag{27}$$

Auf thermodynamischem Wege finden wir deshalb eine Grenze für die Masse der Kapillarschicht pro Einheit der Oberfläche.

Auf ähnliche Weise, wie Gleichung (26b) abgeleitet ist, finden wir:

$$m \varepsilon_2 - E = \frac{m(v_2 - v)}{u} r_i - \left(H - T\frac{dH}{dT}\right) \tag{28}$$

und (26b) und (28) geben wieder:

$$\left\{ \begin{aligned} E - m\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} &= H - T\frac{dH}{dT} \\ &\quad + m\left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right)\left(T\frac{dp_1}{dT} - p_1\right) . \end{aligned} \right. \tag{29}$$

[1])

(Durch eine Transformation könnte auch (26a) *unmittelbar* in der Form (29) geschrieben werden.)

Bei der kritischen Temperatur wird:

$$E = m\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}; \quad H = T\frac{dH}{dT} = 0 \quad \text{und} \quad v = \frac{v_1 + v_2}{2} .$$

Wenn in Gleichung (26b) die Differenz $E - m\varepsilon_1$ (welche einer isothermischen Änderung entspricht) als potentielle Energie aufgefaßt wird, und die potentielle Energie der Kapillarschicht durch W dargestellt wird, so ist nach Gauss die Energie einer homogenen Phase[2]) der Dichte proportional. Für isothermische Änderungen können wir also setzen:

$$\varepsilon_1 = - A \varrho_1 ,$$

wo A für eine bestimmte Temperatur als eine Konstante aufgefaßt werden kann. Dehnt man die Betrachtungen von Gauss auch auf die homogenen Phasen des Dampfes *und setzen wir*

1) p_1 stellt den Dampfdruck dar.

2) Heterogene Phasen sind durch Gauss nicht betrachtet. Die Dichte war bei seinen Betrachtungen eine Konstante.

voraus, daß die Volumelemente eines Körpers sich bei der Verdampfung nur durch ihre Dichte ändern, so ist auch:

$$\varepsilon_2 = -A\varrho_2 \quad \text{und} \quad r_i = A(\varrho_1 - \varrho_2).^{1})$$

Durch Substitution dieser Werte von ε_1 und ε_2 wird (26a):

$$W = H - T\frac{dH}{dT} + Ah\varrho_1\varrho_2 - Am(\varrho_1 + \varrho_2) \tag{30a}$$

oder, wenn ϱ die mittlere Dichte der Kapillarschicht bedeutet:

$$W = H - T\frac{dH}{dT} + Ah\{\varrho_1\varrho_2 - \varrho(\varrho_1 + \varrho_2)\}. \tag{30b}$$

Zur Berechnung der *freien Energie* der Kapillarschicht suchen wir erstens diese Größe für die homogenen Phasen, welche die Kapillarschicht gebildet haben und addieren hierzu:

$$\varepsilon_s - T\eta_s \quad \text{oder} \quad H.$$

Nun ist, wenn μ_1 das thermodynamische Potential der homogenen Phasen Flüssigkeit und Dampf bedeutet (der Wert des thermodynamischen Potentials ist in beiden Phasen gleich):

$$\varepsilon_1 - T\eta_1 + p_1 v_1 = \mu_1 \quad \text{und} \quad \varepsilon_2 - T\eta_2 + p_1 v_2 = \mu_1,$$

oder

$$\varepsilon_1 - T\eta_1 = \mu_1 - p_1 v_1 \quad \text{und} \quad \varepsilon_2 - T\eta_2 = \mu_1 - p_1 v_2.$$

Die freie Energie der homogenen Phasen, welche die Kapillarschicht gebildet haben, wird also (vgl. (25)):

$$\left\{\begin{aligned} &\frac{m\varrho_1 - h\varrho_1\varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}(\mu_1 - p_1 v_1) + \frac{h\varrho_1\varrho_2 - m\varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}(\mu_1 - p_1 v_2) \\ &\qquad = m\mu_1 - p_1 h. \end{aligned}\right. \tag{31}$$

Die freie Energie der Kapillarschicht wird deshalb:

$$E - T\eta = m\mu_1 - p_1 h + H. \tag{32}$$

Weiter ist, wenn p_2 den Druck *parallel* der Oberfläche der Kapillarschicht darstellt[2]):

$$H = \int_1^2 (p_1 - p_2)\, dh. \tag{33}$$

---

1) G. Bakker, Inaug.-Dissert. 1888.

2) G. Bakker, Ann. d. Phys. 14. p. 611. 1904; Zeitschr. f. phys. Chem. 38. p. 488. 1900; 48. p. 3. 1904.

Ist weiter p der Druck der (labilen) homogenen Phasen im Punkt der Isotherme, wo:

$$\mu = \mu_1 ,$$

so hat man[1]):

$$p\,h = \int_1^2 p_2\, d\,h . \tag{34}$$

Also:

$$H = (p_1 - p)\,h$$

und durch Substitution in (32):

$$E - T\eta = m\,\mu_1 - p\,h ,$$

oder, wenn wir die Kapillarschicht pro *Einheit der Masse* betrachten und kleine Buchstaben wählen:

$$\varepsilon - T\eta + p\,v = \mu_1 . \tag{35}$$

Die Größe p kann nach Belieben als der Druck der (labilen) homogenen Phasen im Punkt der Isotherme, wo $\mu = \mu_1$, aufgefaßt werden oder als der mittlere Druck in der Kapillarschicht ihrer Oberfläche *parallel*. v ist das spezifische Volum der Kapillarschicht, also das Volum pro Einheit ihrer Masse.

Bezeichnen wir die betrachteten Größen für die (labilen) Phasen im Punkt der Isotherme, wo $\mu = \mu_1$, mit dem Index 3, so ist also:

$$\left\{\begin{array}{l} \mu_1 = \varepsilon_1 - T\eta_1 + p_1\,v_1 = \varepsilon_2 - T\eta_2 + p_1\,v_2 \\ \quad = \varepsilon_3 - T\eta_3 + p\,v_3 = \varepsilon - T\eta + p\,v . \end{array}\right. \tag{36}$$

Während also die *Änderung* der freien Energie beim Übergang von der flüssigen Phase zur Kapillarschicht (pro Einheit der Masse) durch:

$$-(p\,v - p_1\,v_1)$$

dargestellt wird, so hat man für den Wert der Änderung dieser Größe beim Übergang von Kapillarschicht zum Dampf:

$$-(p_1\,v_2 - p\,v) .$$

Die Summe dieser Ausdrücke ist $-p_1(v_2 - v_1)$ und stellt bekanntlich die Änderung der freien Energie beim Übergang von Flüssigkeit zum Dampf dar. (Der Ausdruck ist der negativ genommene Wert der äußeren Verdampfungsarbeit.)

1) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. 48. p. 36. 1904.

Resumé:

I. Freie Energie der Flüssigkeit[1]):

$$\varepsilon_1 - T\eta_1 = \mu_1 - p_1 v_1 .$$

II. Freie Energie der homogenen Phasen, welche die Kapillarschicht gebildet haben:

$$\varepsilon_1 - T\eta_1 = \mu_1 - p_1 v .$$

III. Freie Energie der Kapillarschicht:

$$\varepsilon_1 - T\eta_1 = \mu_1 - p v ,$$

wo p den mittleren Druck in der Kapillarschicht *parallel* ihrer Oberfläche darstellt.

IV. Freie Energie des Dampfes:

$$\varepsilon_2 - T\eta_2 = \mu_1 - p_1 v_2 .$$

Die Zunahme der gebundenen Energie beim Übergang einer Einheit Flüssigkeit zur Kapillarschicht kann berechnet werden aus dem Ausdruck für die Änderung der freien Energie:

$$-\{p v - p_1 v_1\},$$

oben gefunden.

Diese Zunahme der freien Energie (mit entgegengesetztem Zeichen genommen) gibt nach Addition der Zunahme der Energie:

$$\text{n. l.:}\quad \varepsilon - \varepsilon_1 = S\left(H - T\frac{dH}{dT}\right) + (v - v_1)\frac{r_i}{u}\ ^2);$$

für die Zunahme der gebundenen Energie:

$$T\eta - T\eta_1 = p v - p_1 v_1 + S\left(H - T\frac{dH}{dT}\right) + (v - v_1)\frac{r_i}{u},$$

oder, da

$$H = (p_1 - p)h = (p_1 - p)\overset{v}{S},$$

$$T\eta - T\eta_1 = -ST\frac{dH}{dT} + \frac{v - v_1}{u} r_i + (v - v_1)p_1 .$$

p_1 stellt den Dampfdruck dar; weiter ist $r = r_i + p u$ und deshalb:

$$T\eta - T\eta_1 = -ST\frac{dH}{dT} + (v - v_1)\frac{r_i}{u} = -ST\frac{dH}{dT} + (v - v_1)T\frac{dp_1}{dT},$$

1) Pro Einheit der Masse.

2) Gleichung (26b) angewendet für die Einheit der Masse. S ist die Oberfläche der Kapillarschicht pro Einheit der *Masse.*

oder:

$$\eta - \eta_1 = - S \frac{dH}{dT} + u_1 \frac{dp_1}{dT}, \tag{37}$$

wenn $v - v_1$ durch u_1 angedeutet wird.

Auch auf folgende Weise hätten wir Formel (37) für die Änderung der Entropie finden können. Um eine Einheit der Flüssigkeit in den Komplex der homogenen Phasen, welche die Kapillarschicht gebildet haben, überzuführen, muß man eine Quantität Flüssigkeit

$$\frac{h \varrho_1 \varrho_2 - m \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2} : m \text{ (vgl. die Ausdrücke (25))}$$

verdampfen. Die Wärme dazu ist:

$$\frac{h}{m} \frac{r}{u} - \frac{v_1}{u} r,$$

oder, da $h/m = v$, wird der Ausdruck für die zugeführte Wärme:

$$(v - v_1) T \frac{dp_1}{dT}.$$

Wenn der Komplex der homogenen Phasen zur Materie der Kapillarschicht wird, muß eine Quantität Wärme

$$- T \frac{dH}{dT} S$$

gegeben werden. Die ganze zugeführte Wärme r_1 bei der Verwandlung von einer Einheit der Flüssigkeit in Materie der Kapillarschicht wird also:

$$r_1 = - S T \frac{dH}{dT} + (v - v_1) T \frac{dp_1}{dT}. \tag{39}$$

Deshalb wieder:

$$\eta - \eta_1 = - S \frac{dH}{dT} + u_1 \frac{dp_1}{dT}. \tag{37}$$

Auf ähnliche Weise, oder durch die Bemerkung $r = T(\eta_2 - \eta_1)$ findet man

$$\eta_2 - \eta = S \frac{dH}{dT} + u_2 \frac{dp_1}{dT}, \tag{38}$$

wo

$$u_2 = v_2 - v.$$

Aus (39) folgt:

$$\frac{d \cdot \frac{r_1}{T}}{dT} = - S \frac{d^2 H}{dT^2} - \frac{dS}{dT} \frac{dH}{dT} + u_1 \frac{d^2 p_1}{dT^2} + \frac{du_1}{dT} \frac{dp_1}{dT}. \tag{40}$$

Nennen wir $T(d\eta/dT) = c$ die spezifische Wärme der Kapillarschicht und c_1 die spezifische Wärme der Flüssigkeit, so gibt weiter (37):

$$(41)\quad c - c_1 = -ST\frac{d^2H}{dT^2} - T\frac{dH}{dT}\frac{dS}{dT} + u_1 T\frac{d^2p_1}{dT^2} + T\frac{du_1}{dT}\frac{dp_1}{dT}.$$

Durch Differentiation der Gleichung

$$\frac{r_1}{T} = \eta - \eta_1,$$

oder durch Kombination von (40) und (41) findet man:

$$T\frac{d\frac{r_1}{T}}{dT} = c - c_1$$

oder

$$(42)\quad \frac{dr_1}{dT} - \frac{r_1}{T} = c - c_1.$$

Auf ähnliche Weise finden wir, wenn r_2 die Wärme darstellt, welche nötig ist, um die Kapillarschicht pro Einheit der Masse in Dampf zu verwandeln, und c_2 die spezifische Wärme des Dampfes bedeutet:

$$(43)\quad \frac{dr_2}{dT} - \frac{r_2}{T} = c_2 - c.$$

Durch Zusammenziehung der Gleichungen (42) und (43) erhalten wir die klassische Gleichung:

$$\frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} = c_2 - c_1$$

von Clausius zurück.[1]) Durch obige Betrachtungen haben wir gewissermaßen letztere Gleichung mit Hilfe der Kapillarschicht in zwei Teile gespalten. Gäbe es Mittel, um r_1 zu bestimmen, so würden wir auch c kennen lernen. Auch Gleichung (41) lehrt c nicht kennen, denn obgleich angenähert $d^2H/dT^2 = 0$ und dH/dT als eine Konstante betrachtet werden kann, so ist wieder u_1 unbekannt.[2]) Doch schien es mir nicht überflüssig, diese Gleichung zu deduzieren, *denn sie lehrt in*

1) Clausius schrieb h statt c_2 und c statt c_1. Bei meinen Betrachtungen stellt c die spezifische Wärme der Kapillarschicht dar.

2) u_1 ist die Differenz zwischen den spezifischen Volumina der Kapillarschicht bez. der Flüssigkeit.

jedem Falle, daß die Verhältnisse der Wärmegrößen der Kapillarschicht nicht so einfach sind als es nach den Betrachtungen von A. L. Selby und anderen[1]) *scheinen könnte.*

§ 4. Die Dicke der Kapillarschicht.

Wenn Flüssigkeitslamellen, wie eine Ölschicht auf Wasser oder eine Seifenlösung in einem Drahtrechteck etc. immer dünner und dünner werden, so entstehen bekanntlich in der glänzenden Haut auf einmal an ihrer dünnsten Stelle runde schwarze Flecken, die wie runde Löcher aussehen. In der Zeitschr. f. phys. Chem. **51**. p. 346. 1905 habe ich gezeigt, wie man diese Erscheinung als eine Folge der Andrews-van der Waalsschen Theorie der Isothermen betrachten kann. Die Messungen von Reinold und Rücker geben für die Dicke der von ihnen untersuchten *unsichtbaren* Lamelle rund 10 $\mu\mu$, während für den dünnsten Teil der sichtbaren Lamelle rund etwa 50 $\mu\mu$ Dicke angenommen werden kann. Wie ich bemerkt habe, folgt hieraus für die Dicke h einer *vollständigen* Kapillarschicht:

$$25\,\mu\mu > h > 5\,\mu\mu. \tag{44}$$

Weiter habe ich bemerkt[2]), daß die Kohäsionen und Drucke in einer Kapillarschicht bez. senkrecht und in der Richtung ihrer Oberfläche in einem bestimmten Punkt verschieden wären. Ist p_1 der Druck senkrecht auf die Oberfläche der Kapillarschicht (also der Dampfdruck) und p der mittlere Druck parallel ihrer Oberfläche, so war:

$$p_1 - p = \varkappa \left(1 - \frac{T}{T_\varkappa}\right)^3, \tag{45}$$

wo $\varkappa$ eine Konstante bedeutet.

Nun ist:

$$H = \int_1^2 (p_1 - p_2)\, d\,h = (p_1 - p)\, h\,^4),$$

1) M. Cantor, H. Pellat etc.

2) G. Bakker, Abhandl. d. Koninkl. Akad. van Wetensch. zu Amsterdam p. 313. 1899 und Zeitschr. f. phys. Chem. **33**. p. 483. 1900; vgl. weiter Ann. d. Phys. **14**. p. 612. 1904.

3) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. **51**. p. 357. 1905.

4) G. Bakker, Ann. d. Phys. **14**. p. 612. 1904.

wo p_1 und p die Drucke bez. senkrecht und parallel der Richtung der Kapillarschicht bedeutet und für die Kapillarkonstante ist oben die Formel

(20b) $$H = \varkappa(1-m)^{4/3}(\beta - \sqrt{1-m})$$

abgeleitet, wo $m = T/T_\varkappa$. Deshalb finden wir als allgemeine Formel für die Dicke h der Kapillarschicht:

(46) $$h = \frac{H}{p_1 - p} = \frac{\beta}{1-m} - \alpha,$$

wo β und α Konstanten sind.

Wenn p_1 und p (also die Drucke bez. senkrecht und parallel zur Richtung der Kapillarschicht) in Atmosphären ausgedrückt werden, so fand ich für Äther[1]):

(45') $$p_1 - p = 238(1-m)^2,$$

oder in Dynen pro cm²:

$$p_1 - p = 238 \,.\, 1{,}0133 \,.\, 10^6 (1-m)^2,$$

während wir oben für die Kapillarkonstante von Äther fanden:

(20b') $$H = 145(1-m)^{4/3} - 119(1-m)^2.$$

Für die Dicke der Kapillarschicht von Äther (zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes) finden wir also:

$$h = \frac{0{,}6014 \,.\, 10^{-6}}{\sqrt{1-m}} - 0{,}493 \,.\, 10^{-6}\,\text{cm}$$

oder

(47) $$h = \frac{6{,}014}{\sqrt{1-m}} - 4{,}93\,\mu\mu.$$

Das gibt für Äther bei $T = \frac{1}{2} T_\varkappa$ oder $m = \frac{1}{2}$:

$$h = 3{,}57\,\mu\mu,$$

und für $T = 0{,}8\, T_\varkappa$ oder $m = 0{,}8$:

$$h = 8{,}53\,\mu\mu.$$

Zwischen $-40°$ (Schmelzpunkt $-31°$) und $100°$ gibt Formel (47) deshalb Werte von derselben Größenordnung. *In der Nähe der kritischen Temperatur aber wird der Nenner $\sqrt{1-m}$ sehr klein und erhält man Werte von ganz anderer Größenordnung. Für die kritische Temperatur wird der theoretische Wert von h unendlich.*

1) G. **Bakker**, Zeitschr. f. phys. Chem. **51**. p. 358. 1905.

Wäre Wasser gleichförmig mit Äther, was aber nicht der Fall ist, denn Wasser hat assoziierende Molekeln bis 230° (van Laar), so würde man bekanntlich für das Verhältnis der Dicken ihrer Kapillarschichten bei übereinstimmenden Temperaturen das Verhältnis der Kubikwurzeln aus den molekularen kritischen Volumen oder den Ausdrücken:

$$\sqrt[3]{\frac{T_k}{p_k}}$$

nehmen können. Man erhält:

$$\frac{h_{\text{Äther}}}{h_{\text{Wasser}}} = \frac{236}{151} = \text{rund } 1{,}5.$$

Man würde also für Wasser bei $T = 0{,}8\, T_k$ erhalten:

$$h = \frac{8{,}53}{1{,}5} = 5{,}6\, \mu\mu.$$

Da es nun nicht wahrscheinlich ist, daß bei niedrigen Temperaturen die Größenordnung der betrachteten Größe für Wasser sich durch Bildung von Doppelmolekeln *ganz* und *gar* ändert, so glaube ich, daß meine Formel für h, wenigstens der Größenordnung nach, die Dicke der Kapillarschicht angibt. Übrigens habe ich[1]) meine Formeln noch auf andere Weise geprüft und Werte für die Dicke der Kapillarschichten erhalten, welche genügend im Einklang mit den Beobachtungen von Quincke, Reinold u. Rücker und Vincent sind.

1) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. 51. p. 360ff. 1905.

(Eingegangen 16. April 1905.)

3. *Über die Effekte gewisser Kombinationen von Kapazitäten und Selbstinduktionen;* *von L. Hermann.*

Die nachstehenden Mitteilungen schließen sich an frühere über einen ähnlichen Gegenstand an[1]), und sind wie diese durch das Bestreben veranlaßt, gewisse Eigenschaften des Nerven aufzuklären, welchen man als einen „induktiven Kern- oder Kapazitätsleiter" bezeichnen kann.[2]) Diesmal handelt es sich aber nicht um die wellenförmige Fortpflanzung elektrischer Einwirkungen, sondern um die Prinzipien der Messung der Selbstinduktion und der Kapazität solcher Leiter.

I. Theoretisches.

Zwei Punkten r und s eines Systems, welches Kapazitäten und Selbstinduktionen enthält, werde eine Potentialdifferenz P erteilt, diese nach Herstellung des stationären Zustandes wieder beseitigt, im gleichen Momente aber die Punkte r und s mit einem ballistischen Galvanometer verbunden. Die in letzteres sich ergießende Elektrizitätsmenge, welche eine Ablenkung bewirkt, wird dann je nach der Wahl der Punkte r und s verschieden sein.

Zunächst sollen einige einfachere Fälle kurz behandelt werden.

1. Eine Kapazität und eine Selbstinduktion.

In Fig. 1 sei c ein Kondensator von der Kapazität c, und q eine Induktionsrolle vom Selbstinduktionskoeffizienten q.

1) Vgl. L. Hermann, Ann. d. Phys. 12. p. 932. 1903; L. Hermann u. M. Gildemeister, Ann. d. Phys. 14. p. 1031. 1904. — Vgl. auch den Anhang zur vorliegenden Arbeit.

2) Einen *nicht* induktiven Kapazitätsleiter würde eine lange, außen und innen mit Stanniol beklebte Glasröhre darstellen. An der Nervenfaser ist die Kapazität durch die Polarisierbarkeit der Grenzfläche zwischen Hülle und Kern repräsentiert. Der Kern besitzt aber außerdem ein der Selbstinduktion völlig analoges Verhalten gegen elektrische Durchströmung.

Sind die beanspruchten Punkte r und s, so sind in bezug auf dieselben Kapazität und Induktion parallel geschaltet; sind es r und s', so sind für diese Kapazität und Induktion hintereinander geschaltet. Der Effekt ist in beiden Fällen ganz verschieden.

a) Parallelschaltung (Punkte r, s).

Die r und s erteilte Potentialdifferenz P sei bei r positiv; die Pfeile im ausgezogenen Teile der Fig. 1 geben also die Stromrichtung durch P an. Der Widerstand in rqs sei a, derjenige in rcs (welcher übrigens in der Rechnung stets herausfällt) sei b. Der im Moment der Beseitigung von P angelegte punktierte Bogen habe den Widerstand W, und es sollen die Vorzeichen der Ströme i_1 und i_2 so bleiben, wie sie vor Beseitigung von P waren. Nach derselben sei v das Potential des Kondensators zur Zeit t; dann gelten die Gleichungen:

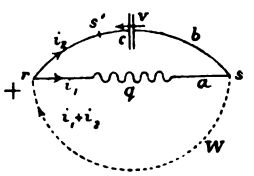


Fig. 1.

$$a i_1 + q \frac{\partial i_1}{\partial t} - b i_2 = v,$$

$$a i_1 + q \frac{\partial i_1}{\partial t} + W(i_1 + i_2) = 0,$$

$$c \frac{\partial v}{\partial t} = i_2,$$

aus welchen folgt (zur Abkürzung sei $aW + bW + ab = \Sigma$):

$$\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} + \frac{c\Sigma + q}{(W+b)cq} \frac{\partial v}{\partial t} + \frac{W+a}{(W+b)cq} v = 0.$$

Wird die Zeit vom Momente der Beseitigung der Potentialdifferenz P gezählt, so ist für $t = 0$

$$v = P, \quad i_1 = \frac{P}{a}.$$

Die Integration, welche ich hier übergehe, ergibt dann v, i_1 und i_2; für uns kommt es nur auf die Stromintegrale an, welche sind:

$$\int_0^\infty i_1 \, dt = \frac{aWc + q}{a(W+a)} P, \qquad \int_0^\infty i_2 \, dt = -cP,$$

also die Ablenkung des Galvanometers entspricht der Elektrizitätsmenge

$$(1) \qquad \int_0^\infty (i_1 + i_2)\, dt = \frac{q - a^2 c}{a(W + a)} \cdot P = T.$$

Diese Elektrizitätsmenge wollen wir den *„Effekt"* des Systems in bezug auf die Punkte r und s nennen, und mit dem Buchstaben T bezeichnen.

Der Galvanometereffekt ist also in unserem Falle: 1. unabhängig von b; 2. abhängig von $q - a^2 c$, also Null, wenn $q = a^2 c$; 3. Induktion und Kapazität wirken in entgegengesetztem Sinne ablenkend.

Im vorstehenden ist auch der Fall erledigt, daß die Leitung $r\,q\,s$ induktionslos, d. h. die Kapazität einem bloßen Widerstande a parallel geschaltet ist; in diesem Falle wäre der Effekt

$$(2) \qquad T = -\frac{a}{W + a}\, c\, P.$$

Fehlt ferner die Leitung $r\,c\,s$, so ist in (1) $c = 0$ zu setzen, und der Effekt der allein vorhandenen Induktion ist

$$(3) \qquad T = \frac{q}{a(W + a)}\, P.$$

b) Hintereinanderschaltung (Punkte r, s').

Die Stromstärken und Widerstände seien jetzt i_1 und a für $r\,s'$ und i_2 und b für $r\,q\,c\,s'$, sonst alles wie vorher. Nach Ersatz von P (in $r\,s'$) durch den Bogen W ist dann

$$a\,i_1 - b\,i_2 - q\,\frac{\partial i_2}{\partial t} = v,$$

$$a\,i_1 + W(i_1 + i_2) = 0,$$

$$i_2 = c\,\frac{\partial v}{\partial t},$$

woraus folgt

$$\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} + \frac{\Sigma}{q(W + a)}\,\frac{\partial v}{\partial t} + \frac{1}{qc}\, v = 0.$$

Die Integration ergibt unter den nunmehrigen Anfangsbedingungen, nämlich: für $t = 0$

$$v = P \quad \text{und} \quad i_1 = 0,$$

$$T = \int_0^\infty (i_1 + i_2)\, dt = - \frac{a}{W + a} c P,$$

d. i. derselbe Effekt (vgl. oben), als wenn die Induktion nicht vorhanden wäre. Eine *hinter* eine Kapazität geschaltete Induktion ist also auf die Elektrizitätsmenge ohne jeden Einfluß. Dies ist auch selbstverständlich, da die Induktionsspule in diesem Falle im Augenblick der Wegnahme von P stromlos ist, also keinen Extrastrom liefern kann.

2. Mehrere Kapazitäten.

Für eine Reihe von Kapazitäten von der Größe c_1, c_2, c_3 ... kann man hinsichtlich der Gesamtkapazität C folgende leicht zu beweisenden Sätze aufstellen:

1. für Parallelschaltung ist $C = \Sigma c$,
2. für Hintereinanderschaltung ist $\frac{1}{C} = \Sigma \frac{1}{c}$ [1]),

d. h. Kapazitäten verhalten sich hinsichtlich der Schaltung gerade umgekehrt wie Widerstände. (Induktionskoeffizienten summieren sich wie Widerstände.)

Es gibt aber noch einen *dritten* Hauptfall der Kombination von Kapazitäten, nämlich den der *Parallelschaltung*, aber mit *einseitiger* Beanspruchung. Gerade dieser Fall ist für die Frage des Kernleiters von fundamentaler Bedeutung.

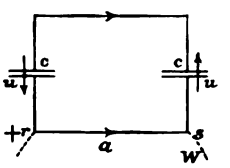


Fig. 2.

Das einfachste, in Fig. 2 dargestellte Beispiel dieser Art läßt sich auch so auffassen, daß zwei hintereinandergeschaltete Kapazitäten c dem Widerstand a parallel geschaltet sind, und ist daher durch den vorigen Paragraphen erledigt. Da nämlich die beiden Kapazitäten nach dem eben sub 2. angeführten Satze $c/2$ geben, so ist

$$T = - \frac{a}{W + a} \cdot \frac{c}{2} P.$$

1) In den mir bekannten Lehrbüchern finde ich diesen leicht zu beweisenden Satz nicht angeführt.

Wenn noch mehr Kapazitäten c in die Leitung $r\,c\,c\,s$ eingeschaltet würden, so wäre in vorstehender Gleichung für $c/2$ zu setzen $c/3$, $c/4$ etc.

Nicht so ist es bei mehr als zwei Kapazitäten c in der Anordnung der Fig. 3, in welcher die vier Kondensatoren bei r und s beansprucht werden. Der Widerstand der Leitung $rpqs$ sei wieder a, derjenige der Leitung tz sei b; die Widerstände rp, pq etc. seien gleich. Die Richtungs- und Strombezeichnungen ergeben sich aus der Figur.

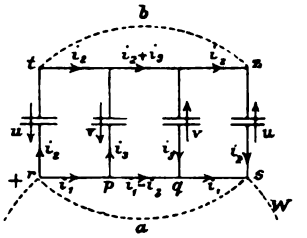


Fig. 3.

Aus Symmetriegründen muß das Potential symmetrischer Kondensatoren gleich groß sein; das der äußeren sei u, das der inneren v. Für die *Ladung* gelten die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} &\frac{a}{3}(3\,i_1 - i_3) = P,\\ &\frac{a}{3}(3\,i_1 - i_3) - \frac{b}{3}(3\,i_2 + i_3) = 2\,u,\\ &\frac{a}{3}(i_1 - i_3) - \frac{b}{3}(i_2 + i_3) = 2\,v, \end{aligned}\right| \qquad \begin{aligned} i_2 &= c\,\frac{\partial u}{\partial t},\\ i_3 &= c\,\frac{\partial v}{\partial t}. \end{aligned}$$

Um die schließlich eintretende Ladung zu übersehen, braucht man nicht zu integrieren, sondern es genügt folgendes. Im Stationärzustande muß $\partial u/\partial t$ und $\partial v/\partial t = 0$ sein; dann ergibt sich aber $i_2 = i_3 = 0$, und aus den drei Gleichungen links:

$$i_1 = \frac{P}{a}, \quad i_1 = \frac{2\,u}{a}, \quad \frac{i_1}{3} = \frac{2\,v}{a},$$

also

$$u = \frac{P}{2}, \quad v = \frac{P}{6},$$

d. h. die Kondensatoren laden sich auf das Potential ihrer Fußpunkte in der Linie $r\,s$. Bei ungerader Zahl würde also der mittelste sich überhaupt nicht laden.

Für die *Entladung* gelten (mit Beibehaltung der Ladungsrichtungen) dieselben Gleichungen wie oben, nur die erste ist zu ersetzen durch

$$\frac{a}{3}(3\,i_1 - i_3) + W(i_1 + i_2) = 0.$$

Aus denselben folgt

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + \frac{2(6\Sigma + a^2)}{(a+b)\Sigma . c}\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{18(W+a)}{(a+b)\Sigma c^2}u = 0.$$

Ganz dieselbe Gleichung gilt auch für v. Die Anfangsbedingungen sind (vgl. oben): für $t = 0$

$$u = \frac{P}{2} \quad \text{und} \quad v = \frac{P}{6}.$$

Die Integration ergibt für die in W sich ergießende Elektrizitätsmenge

$$J = \int_0^\infty (i_1 + i_2)\, dt = -\frac{5}{9}\cdot\frac{a}{W+a}\cdot cP.$$

Die resultierende Kapazität in bezug auf die Punkte r, s ist also

$$C = \frac{5}{9}c.$$

Von großem Interesse ist es nun, zu einer *beliebigen* Anzahl so geschalteter und beanspruchter Kondensatoren überzugehen. Der Weg der Rechnung ist hier kaum zweckmäßig und mindestens sehr weitläufig. Es genügt aber folgende Betrachtung.

Aus Fig. 3 erkennt man, daß je zwei symmetrische Kondensatorenpaare sich durch die Leitung a so entladen, daß die Ströme sich superponieren. Während aber die Ladung des äußeren Paares voll auf die Punkte r, s wirkt, kommt von der Ladung des inneren Paares nur $^1/_3$ auf die Punkte r, s, während $^2/_3$ sich zwischen p und q abgleichen. Bei sechs Kondensatoren würde vom innersten Paar nur $^1/_5$ auf r, s kommen. Bei n Paaren, also $m = 2n$ Kondensatoren, würden also für den Effekt in r, s, von der Mitte nach außen gerechnet, der Reihe nach folgende Bruchteile in Betracht kommen:

$$\frac{1}{m-1}, \quad \frac{3}{m-1}, \quad \frac{5}{m-1} \quad \ldots \quad \frac{m-1}{m-1}.$$

Die Ladungspotentiale selbst sind aber, wie oben gezeigt, entsprechend den Potentialen auf der Linie rs abgestuft, und zwar, da das letzte Potential gleich $P/2$ ist, von der Mitte nach außen der Reihe nach (für $2v$, $2u$ etc.)

$$2\cdot\frac{1}{m-1}\cdot\frac{P}{2}, \quad 2\cdot\frac{3}{m-1}\cdot\frac{P}{2}, \quad 2\cdot\frac{5}{m-1}\cdot\frac{P}{2}, \ldots 2\cdot\frac{m-1}{m-1}\cdot\frac{P}{2}.$$

Jedes dieser Potentiale ist noch mit der Kapazität des betr. Paares, d. h. $c/2$ zu multiplizieren. So ergibt sich als Gesamteffekt des Systems in bezug auf r, s:

$$T = \frac{1^2 + 3^2 + 5^2 + \ldots + (m-1)^2}{2\,(m-1)^2} \cdot \frac{a}{W+a} \cdot c\,P,$$

oder mit Zuhilfenahme einer bekannten Summierungsformel

$$T = \frac{m\,(m+1)}{12\,(m-1)} \cdot \frac{a}{W+a} \cdot c\,P,$$

oder die resultierende Kapazität

$$C = \frac{m\,(m+1)}{12\,(m-1)} \cdot c.$$

Dies ergibt z. B. für $m = 2$ $C = \frac{1}{2}\,c$, für $m = 4$ $C = \frac{5}{8}\,c$, für $m = 6$ $C = \frac{7}{10}\,c$ etc.

Bei einer *ungeraden* Zahl von Gliedern bleibt, wie schon bemerkt, das mittelste ungeladen, und eine der vorigen analoge Betrachtung, welche hier übergangen werden kann, führt zu dem Ergebnis (für ungerades m):

$$C = \frac{1^2 + 2^2 + 3^2 + \ldots + \left(\frac{m-1}{2}\right)^2}{2 \cdot \left(\frac{m-1}{2}\right)^2} c = \frac{m\,(m+1)}{12\,(m-1)}\,c,$$

also zu demselben Gesetz wie für gerade m. Über experimentelle Bestätigung vgl. unten.

Hieran schließt sich noch eine auf den *kontinuierlichen Kapazitätsleiter* bezügliche wichtige Folgerung.

Anstatt immer mehr Kapazitäten von der Größe c in der angegebenen Weise zu kombinieren, wollen wir bei m Gliedern die Kapazität jedes einzelnen gleich c/m annehmen, d. h. wir denken uns eine gegebene Kapazität c in immer mehr Teile zerschnitten und diese kombiniert. Die resultierende Kapazität des Systems ist dann

$$C = \frac{m+1}{12\,(m-1)}\,c,$$

nähert sich also mit zunehmendem m immer mehr dem Grenzwerte

$$C = \frac{c}{12}.$$

Eine unendliche Zahl von Teilen stellt aber einen kontinuierlichen Kapazitätsleiter dar, wie die p. 501, Anm. 2 angeführte

Röhre, oder eigentlich jede Leidener Flasche, deren einer Belegung man am Rand und Boden eine Potentialdifferenz erteilt. Nur würde man hierzu wegen des geringen Widerstandes der Belegung eine enorme Spannung brauchen. Man kann sich aber die Belegungen beliebig lang und schmal vorstellen. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, daß bei dieser Art der Beanspruchung eines Kondensators nach Wegnahme der Potentialdifferenz eine vollständige innere Entladung stattfindet, da die beiden Hälften entgegengesetzt geladen sind, wie man aus Figg. 2 oder 3 sieht. Die Röhre, Flasche, Kernleiter kann also bei dieser Behandlung nicht als Magazin von Elektrizität dienen, hat aber trotzdem eine bestimmte über die allgemeine Leiterkapazität hinausgehende Kapazität und entsprechenden „Effekt", d. h. nimmt während der Einwirkung einer gegebenen Potentialdifferenz eine bestimmte Elektrizitätsmenge auf. Diese Kapazität ist nun, wie wir gesehen haben, $^1/_{12}$ derjenigen, welche zwischen den beiden Belegungen vorhanden ist.

Übrigens läßt sich das vorstehende Ergebnis auch infinitesimal ableiten. Für Leiter dieser Art gilt nämlich, wenn nur die Längendimension in Betracht kommt und ε das Potential an der Stelle x zur Zeit t bedeutet, $\varkappa$ die Kapazität der Längeneinheit und w den Widerstand derselben, die Differentialgleichung[1]):

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{1}{\varkappa w} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}.$$

Wird das System geladen, so muß nach Erreichung des stationären Zustandes $\partial \varepsilon / \partial t = 0$ sein, also $\varepsilon = \alpha x + \beta$, worin α und β Konstanten. Verlegt man den Nullpunkt der x in die Mitte des Leiters, dessen Länge gleich $2l$ sei, und führt man wieder den beiden Enden die Potentialdifferenz P zu, so wird $\beta = 0$ und $\alpha = P/2l$, das Potential an der Stelle x ist also

$$\varepsilon = \frac{P}{2} \cdot \frac{x}{l}.$$

Von jedem ε kommt für die Ableitung durch die Endpunkte wiederum (wie p. 506) der Bruchteil $\varepsilon . x/l$ in Betracht. End-

1) Man erhält z. B. diese Gleichung, wenn man in der Gleichung des induktiven Kernleiters (Ann. d. Phys. 12. p. 932. 1903) die Induktion $p = 0$ setzt.

lich ist die Kapazität eines Paares symmetrischer Längenelemente gleich $x \cdot dx$. Der Effekt ist also (wenn $2wl = a$ und der Widerstand des Galvanometerbogens gleich W gesetzt wird)

$$T = \frac{a}{W+a} \int_0^l \frac{P}{2} \cdot \frac{x^2}{l^2} x\, dx = \frac{a}{W+a} \cdot \frac{xlP}{6}.$$

Da aber die Kapazität des ganzen Leiters (in gewöhnlichem Sinne verstanden) $c = 2lx$ ist, so resultiert als Kapazität für diese Art der Beanspruchung

$$C = \frac{c}{12}.$$

3. Mehrere Kapazitäten und Induktionen.

Von den zahlreichen denkbaren Kombinationen dieser Art soll nur die in Fig. 4 schematisierte, d. h. die in meiner früheren Arbeit untersuchte, behandelt werden, welche auf Eigenschaften des Nerven Bezug hat. q seien Induktionsrollen vom Koeffizienten q, gegenüber induktionsfreie Widerstände w.

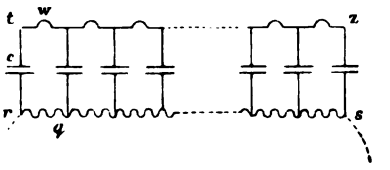


Fig. 4.

Wird dies System von r, t oder von s, z aus beansprucht, so stellt es einen einfachen Kondensator dar, dessen Kapazität bei m Elementen von der Kapazität c den Betrag mc hat. Allerdings tritt die Ladung und Entladung dieses Kondensators nicht auf einmal, sondern in der früher behandelten wellenförmigen Sukzession ein; auf die Integrale der Effekte hat dies aber keinen Einfluß.

Außerdem kann aber dies System auch von tz oder von rs aus beansprucht werden.

Der erstere Fall erledigt sich höchst einfach. Wie in dem p. 503 f. betrachteten Falle können hier die Induktionen auf den Effekt keinen Einfluß haben, weil sie hinter den Kapazitäten geschaltet und die Spulen im Augenblick der Wegnahme der Potentialdifferenz von tz stromlos sind. Es kann

sich also nur diejenige resultierende Kapazität C des Systems zeigen, welche sich aus dem vorigen Paragraphen ergibt.

Bei Beanspruchung von r, s aus haben wir dagegen, wie man leicht erkennt, einen Fall vor uns analog dem p. 502 betrachteten. Ist C die resultierende Kapazität im Sinne des vorigen Paragraphen, Q die Summe aller q, so muß der Effekt (a und W im früheren Sinne genommen)

$$T = \frac{a}{W + a}(Q - a^2 C) P$$

sein, was sich durch Versuche völlig bestätigt (vgl. unten).

Bestimmt man also den Effekt sowohl für die Punkte t, u als auch für r, s, so läßt sich sowohl C für sich, als auch Q für sich aus den Versuchen bestimmen.

Eine Reihe anderer Kombinationen und anderer Beanspruchungsarten werde ich, da sie weniger allgemein physikalisches Interesse haben, an anderer Stelle behandeln.

II. Versuche.

a) Zur Methode.

Sowohl zur Prüfung der vorstehenden Ergebnisse als auch zu anderen Zwecken habe ich ungemein zahlreiche Messungen ausgeführt, und dabei ein Verfahren verwendet, welches zwar prinzipiell längst in Gebrauch, aber in manchen Beziehungen bequemer eingerichtet ist.

Die Aufgabe, den Punkten r und s eines Systems eine Potentialdifferenz P zu erteilen, und im Augenblick der Beseitigung derselben den Effekt T auf ein bis dahin stromloses Galvanometer wirken zu lassen, wird bekanntlich sehr vollkommen durch eine Wheatstonekombination verwirklicht, deren einen Zweig a das System bildet, während für die anderen Zweige b, c, d die Widerstände so abgeglichen sind, daß $a : b = c : d$. Ist w der Widerstand der Kettenleitung mit der elektromotorischen Kraft E, und γ derjenige der Brückenleitung, so ist die Potentialdifferenz P der Punkte r und s

$$P = \frac{a(c+d)E}{w\,S + (a+b)(c+d)},$$

worin

$$S = a + b + c + d.$$

Dieser Wert an Stelle von P ist in den obigen Formeln für T einzusetzen, und an Stelle von W der Widerstand der Leitung zwischen r und s in der Wheatstonekombination, d. h.

$$W = a + \frac{(b+d)\gamma}{b+d+\gamma};$$

der so erhaltene Wert ist dann, da durch das Galvanometer nur der Bruchteil $(b+d)/(b+d+\gamma)$ geht, mit diesem Bruche zu multiplizieren. So erhält man z. B. für den Effekt der Gleichung (1), p. 503, die Ablenkung

$$\alpha = k(q - a^2 c)\frac{(b+d)(c+d)E}{[w\,S + (a+b)(c+d)][\gamma\,S + (a+c)(b+d)]},$$

worin k eine für das Galvanometer gültige Konstante, d. h. die von der Elektrizitätsmenge 1 bewirkte Ablenkung, ist.

Die Konstante k läßt sich nun bequem durch einen unmittelbar sich anschließenden Eichversuch eliminieren. Man braucht dazu nur, durch Umlegen der Wippe R (Fig. 5) von

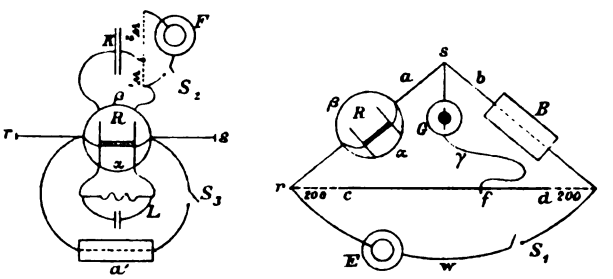


Fig. 5.

α nach β, statt des beobachteten Systems L, die Eichvorrichtung KFS_2 zwischen r und s einzuschalten.[1]) K ist ein Kondensator von der Kapazität K, der durch Schließen von S_2 auf das Potential $Fw_1/(w_1+w_2) = V$ geladen wird; diese Kapazität ist parallel geschaltet dem Rheostaten a', dessen Widerstand gleich a sein muß (der Schlüssel S_3, der im Hauptversuch offen ist, wird zum Eichversuch geschlossen).[2]) Beim

1) Der Deutlichkeit halber ist in der Hauptfigur nur die Wippe angegeben, in der Nebenfigur links das ganze zwischen r und s befindliche System.

2) Besteht das System L nur aus einem gewöhnlichen Kondensator, so bleibt S_3 im Haupt- und im Eichversuch geschlossen, und a' bildet den dem Kondensator parallel zu schaltenden Widerstand.

Öffnen von S_2 gibt dann die Elektrizitätsmenge KV die Ablenkung

$$\beta = k \cdot \frac{a(b+d)}{\gamma S + (a+c)(b+d)} KV,$$

und aus den beiden letzten Gleichungen ergibt sich

$$q - a^2 c = \frac{\alpha}{\beta} \cdot \frac{V}{E} \cdot \frac{a[w S + (a+b)(c+d)]}{c+d} \cdot K.$$

Die Dimension dieses Ausdruckes ist eine Länge, und zwar gibt er, wenn die Widerstände in Ohm ausgedrückt sind, und $K = 1$ Mikrof. ist, Zentimeter an, wenn man den Faktor 10^3 hinzufügt. Für $q = 0$ erhält man c direkt in Mikrofarad.

Sehr zweckmäßig ist es, stets $c = d$, also b (durch Stöpselung am Rheostat B) gleich a zu machen, ferner die Widerstände c und d so einzurichten, daß sie (Fig. 5) aus je einer Widerstandsrolle (bei mir stets 200 Ohm), und dazwischen einem einfachen Platindraht mit verschiebbarer Schneide (f) bestehen. Die Verschiebung von f dient dann nur zur korrigierenden Beseitigung kleiner Ablenkungen, und eine Ablesung der Stellung kann ganz unterbleiben.

Endlich kann man es leicht so einrichten, daß w recht klein ist gegen die übrigen Widerstände; bei mir ist w nicht über 0,2 Ohm, weil E ein Akkumulatorelement von etwa diesem Widerstande ist. Da $a = b$ mindestens 600, $c = d = 200$ Ohm ist, so kann man das Glied wS in der letzten Gleichung vernachlässigen, da der hierdurch eingeführte Fehler noch nicht $^1/_{15}$ Proz. beträgt. Dann nimmt aber die Formel die höchst einfache Gestalt an

$$\text{(A)} \qquad q - a^2 c = \frac{\alpha}{\beta} \cdot \frac{V}{E} \cdot 2 a^2 K$$

und für bloße Kapazitätsmessungen

$$\text{(B)} \qquad -c = \frac{2\alpha}{\beta} \cdot \frac{V}{E} \cdot K.$$

b) Versuchsbeispiele.

Von den zahlreichen nach vorstehendem Verfahren angestellten Versuchen führe ich nur ein Beispiel für jede Kombination an. Durchweg war $E = 2$ Volt, $V = {}^4/_3$ Volt, also $V/E = {}^2/_3$; $K = 1$ Mikrof.

Versuch 1. Induktionskoeffizient einer Sekundärspule von 10770 Windungen und 1044 Ω. Der Versuch ergibt

$$a = 1044. \quad \alpha = +58, \quad \beta = 44,$$

woraus Formel (A) ergibt

$$q = 1{,}92 \cdot 10^9 \text{ cm}.$$

Versuch 2. Dieselbe Spule (diesmal wegen anderer Temperatur 1048 Ω) mit dem Eisenkern ihrer Primärspule, welcher nur einen kleinen Teil des Lumens ausfüllt

$$a = 1048. \quad \alpha = +203, \quad \beta = 44, \quad \text{also} \quad q = 6{,}76 \cdot 10^9 \text{ cm}.$$

Versuch 3. Dieselbe Spule ohne Kern, parallel geschaltet mit einem Kondensator von 1 Mikrof.

$$a = 1048. \quad \alpha = +24, \quad \beta = 44, \quad \text{also} \quad q - a^2 c = 7{,}99 \cdot 10^8 \text{ cm}.$$

Da $a^2 c = 10{,}98 \cdot 10^8$ cm, so ergibt sich indirekt $q = 1{,}90 \cdot 10^9$ cm, gut stimmend zu Versuch 1.

Versuch 4. Dieselbe Spule *mit* Kern, parallel zu 1 Mikrof.

$$a = 1048. \quad \alpha = +169, \quad \beta = 44, \quad \text{also} \quad q - a^2 c = 5{,}62 \cdot 10^9 \text{ cm}.$$

Hieraus folgt indirekt $q = 6{,}72 \cdot 10^9$, gut stimmend zu Versuch 2.

Versuch 5. Dieselbe Spule *ohne* Kern, *hinter* 1 Mikrof. geschaltet, parallel zum Rheostatwiderstand von 1048 Ω

$$a = 1048. \quad \alpha = -33, \quad \beta = 44, \quad \text{also} \quad c = 1{,}00 \text{ Mikrof.}$$

Die Induktion ist also, der Theorie entsprechend, ohne jeden Einfluß auf den Effekt. (Der auffallend genaue Wert von c rührt davon her, daß der Eichkondensator auch als Versuchskondensator benutzt wurde.)

Versuch 6. Derselbe Versuch, aber die Spule *mit* Kern. Ergebnis genau dasselbe; also auch erhöhte Selbstinduktion hat keinen Einfluß.

Versuch 7. Vier gleiche Boassche Glimmerkondensatoren in der Weise von Fig. 4 geschaltet. Auf der einen Seite (r, s) drei kleine Induktionsspulen von je etwa 250 Ω, auf der anderen (t, z) drei bifilar gewickelte Widerstandsrollen von je 200 Ω.[1])

1) Der Widerstand auf dieser Seite kommt zwar, wie gezeigt ist, für das Resultat nicht in Betracht, darf aber bei Beanspruchung von t, z nicht zu klein sein, damit man nicht zu hohe Spannungen für überhaupt merkliche Effekte, d. h. für ein merkliches P braucht.

1. Die drei Spulen für sich, von den Kondensatoren abgetrennt

$$a = 744. \quad \alpha = +25, \quad \beta = 31, \quad \text{also} \quad q = 5{,}95 \cdot 10^8 \text{ cm},$$

d. h. pro Spule $1{,}98 \cdot 10^8$.

2. Dieselben mit eingesteckten, sie völlig ausfüllenden Drahtkernen

$$a = 744. \quad \alpha = +240, \quad \beta = 31, \quad \text{also} \quad q = 5{,}71 \cdot 10^9 \text{ cm},$$

d. h. pro Spule mit Kern $1{,}90 \cdot 10^9$.

3. Das System vollständig, die Spulen ohne Kern. Zuleitung bei r, t, so daß das System als gewöhnlicher Kondensator von vierfacher Kapazität beansprucht wird, und zwar parallel zu einem Rheostatwiderstand von 1000 Ω

$$a = 1000. \quad \alpha = -128, \quad \beta = 41, \quad \text{also} \quad C = 4{,}16 \text{ Mikrof.},$$

d. h. pro Einzelkondensator $c = 1{,}04$ Mikrof.

Haben die Spulen Kerne, so ist, wie zu erwarten war, das Ergebnis genau dasselbe.

4. Zuleitung zu den Punkten t, z (induktionslose Seite). Die Spulen ohne Kerne

$$a = 600. \quad \alpha = -11, \quad \beta = 25, \quad \text{also} \quad C = 0{,}59 \text{ Mikrof.}$$

Es bestätigt sich (vgl. p. 509), daß die Induktion bei dieser Beanspruchung keinen Einfluß hat. Die Theorie verlangt ferner (p. 506) als resultierende Kapazität

$$C = \frac{5}{9} c = \frac{5}{9} \cdot 1{,}04 \text{ Mikrof.} = 0{,}58 \text{ Mikrof.},$$

bewährt sich also sehr gut.

Mit Kernen in den Spulen ist das Resultat genau dasselbe, also auch verstärkte Induktion ohne Einfluß.

5. Zuleitung zu den Punkten r und s (Induktionsseite). Die Spulen *ohne* Kerne

$$a = 744. \quad \alpha = +12, \quad \beta = 31, \quad \text{also} \quad q - a^2 C = 2{,}86 \cdot 10^8 \text{ cm}.$$

Mit dem *gefundenen* $C = 0{,}59$ Mikrof. (vgl. Nr. 4) gibt dies $q = 6{,}13 \cdot 10^8$ cm, gegen die direkte Messung $5{,}95 \cdot 10^8$ in Nr. 1. Der *berechnete* Wert von C (vgl. oben) liefert $q = 6{,}07 \cdot 10^8$.

6. Ebenso, aber die Spulen *mit* Kernen

$$a = 744. \quad \alpha = +226, \quad \beta = 31, \quad \text{also} \quad q - a^2 C = 5{,}38 \cdot 10^9 \text{ cm}.$$

Mit $C = 0{,}59$ Mikrof. gibt dies $q = 5{,}71 \cdot 10^9$; die direkte Messung (Nr. 2) ergab dasselbe Resultat.

Versuch 8. Eine der vorigen völlig analoge Versuchsreihe wurde mit 14 Papierkondensatoren, ebenfalls in der Anordnung der Fig. 4 ausgeführt, mit 13 Induktionsspulen und 13 Widerstandsrollen der gleichen Art wie im vorigen Versuch. Es wird genügen, wenn ich ohne Anführung aller Einzelwerte nur die Hauptresultate anführe.

Bei *zweiseitiger* Beanspruchung (r, t oder r, z) ergab sich eine Gesamtkapazität von 17,898 Mikrof., also für jeden der 14 Kondensatoren durchschnittlich 1,278 Mikrof.[1])

Bei Zuleitung zu t, z, d. h. zur induktionslosen Seite, ergab sich, mochten die Spulen Kerne haben oder nicht, wieder kein Einfluß der Induktion, und als Kapazität ergab sich $C = 1{,}70$ Mikrof. Die Theorie verlangt für diesen Fall

$$C = \frac{14 \cdot 15}{12 \cdot 13} c = \frac{210}{156} \cdot 1{,}278 = 1{,}72 \text{ Mikrof.},$$

bewährt sich also gut.

Bei Zuleitung zu r, s, d. h. zu den Enden der Spulenseite, wurde gefunden ($a = 3233$) *ohne* Kern:

$\alpha = -\ 138$[2]), $\beta = 125$, also $q - a^2 C = -\ 1{,}538 \cdot 10^{10}$ cm,

mit Kernen:

$\alpha = +\ 58$, $\beta = 125$, also $q - a^2 C = +\ 6{,}467 \cdot 10^9$ cm.

Dies ergibt mit $C = 1{,}70$ für 13 Spulen ohne Kern

$$q = 23{,}8 \cdot 10^8 \text{ cm}, \text{ d. h. pro Spule } 1{,}83 \cdot 10^8,$$

für 13 Spulen mit Kern

$$q = 24{,}24 \cdot 10^9 \text{ cm}, \text{ d. h. pro Spule } 1{,}86 \cdot 10^9,$$

1) Die Kapazität dieser Papierkondensatoren, welche vor 2 Jahren gleich nach ihrer Anfertigung ziemlich genau ein Mikrof. war, hat sich seitdem um fast 28 Proz. vermehrt, vermutlich teils durch Schrumpfung des Dielektrikums, teils durch Änderung der Dielektrizitätskonstante. Bei Papierkondensatoren scheint diese Veränderung nichts Seltenes zu sein.

2) In diesem Versuche ist also $q < a^2 C$. Man könnte auf die Abstöpselung einer Kapazität C, für welche $a = 0$ wird, ein Verfahren zur Messung eines parallel geschalteten q begründen. Dies ist aber prinzipiell nichts anderes als die bekannte Maxwellsche Methode, nur daß bei dieser q und C nicht parallel im Schenkel a, sondern einander diametral gegenüber in den Schenkeln a und d, oder b und c, angebracht sind; in diesem Falle ist die Ablenkung Null, wenn $q = a\,d\,C = b\,c\,C$.

während die direkte Bestimmung (Versuch 7, 1. und 3.) ergab $1{,}98 \cdot 10^8$ bez. $1{,}90 \cdot 10^9$; die Übereinstimmung ist leidlich.

Jedenfalls hat sich die Theorie in diesen, und ebenso in allen anderen Versuchen bestätigt.

Anhang über weitere Versuche betreffend Wellen in Systemen der bezeichneten Art.

Die in den eingangs zitierten Arbeiten mitgeteilten Versuche habe ich im letzten Jahre mit sehr vervollkommneten Hilfsmitteln wiederholt, indem ich statt des graphischen Kapillarelektrometers das Galvanometer in Verbindung mit einem Helmholtzschen Pendel benutzte, dessen vier Kontakte sowohl als Schließungs- wie als Öffnungskontakte eingerichtet werden konnten.

Das untersuchte System bestand, wie früher, aus 15 Papierkondensatoren von (jetzt) 1,28 Mikrof. (zum Teil aus 6 Glimmerkondensatoren von 1,04). Die Belegungen waren auf der einen Seite durch 14 Induktionsspulen mit oder ohne Kern, auf der anderen, um einseitige Zuleitungen auch auf dieser Seite verwenden zu können [1]), durch 14 Widerstandsrollen von je 200 Ohm verbunden. Die elektrische Einwirkung (Schließung oder Öffnung konstanter Ströme, einfache oder oszillatorische Kondensatorentladungen) wurde dem einen Ende des Systems entweder zweiseitig oder einseitig durch einen Pendelkontakt zugeführt; das andere Ende war entsprechend mit dem Galvanometer verbunden, dessen Leitung aber erst eine bestimmte Zeit nach der Einwirkung je nach Umständen dauernd oder temporär geschlossen wurde, durch einen, bez. zwei Pendelkontakte. An den Mikrometerschrauben, welche das Intervall zwischen Einwirkung und Galvanometerschluß, bez. die Dauer des letzteren regulieren, entspricht eine Umdrehung $^1/_{4636}$ Sek., und die Teilung der Köpfe gestattet auf Hundertstel einer Umdrehung einzustellen.

Es erscheint nicht notwendig, die Versuche im einzelnen

1) Vgl. oben p. 513 Anm. Bei Papierkondensatoren war zweiseitige Zu- und Ableitung in den neuen Versuchen nicht ausführbar, wegen der stets vorhandenen eigenen elektromotorischen Wirkungen, die am Kapillarelektrometer sich nicht störend einmischten, am Galvanometer aber sehr bedeutend.

mitzuteilen, sondern ich begnüge mich mit einer kurzen Angabe der wesentlichen Ergebnisse. Auch diesmal bestätigte sich, daß der Vorgang stets eine erhebliche Zeit braucht um das System zu durchlaufen, und daß ein kurzer Vorgang bei vielen Gliedern am letzten erst beginnt, nachdem er am ersten schon abgelaufen ist, daß er ferner während des Ablaufes ein sehr bedeutendes Dekrement zeigt, wie es die Theorie verlangt, daß endlich — und dies ist den früheren Versuchen gegenüber neu — Oszillationen während des Ablaufes durch ein langes System vollständig amortisiert werden. Der Beginn der Erscheinung am Ende des Systems läßt sich zwar bei dem jetzigen Verfahren viel schärfer feststellen, als an der S-förmig sich erhebenden Kurve des Kapillarelektrometers, aber der Beginn ist auch hier ein allmählicher, so daß die Fortpflanzungszeit nicht mit absoluter Schärfe sich ermitteln läßt. Wenn man sie bis zur ersten, einen Bruchteil eines Skalengrades betragenden Ablenkung rechnet, so ist sie wiederum, wie in den früheren Versuchen, merklich kleiner, als die Theorie es verlangt. Jedoch ist die Annäherung an den theoretischen Wert noch größer als in der letzten, mit Hrn. Gildemeister ausgeführten Untersuchung. Während damals die kleinste Abweichung von dem theoretischen Wert (für kernlose Spulen, die allein maßgebend sind) 5,9 Proz. des letzteren betrug, ging sie jetzt auf fast 4 Proz. herab. Wieder zeigten sich die Fortpflanzungszeiten für sehr starke Ströme kleiner als für schwache.

Daß die immer noch vorhandenen Abweichungen von der Theorie auf Versuchsfehlern beruhen, ist nach wie vor unwahrscheinlich.

Königsberg i. Pr., Physiologisches Inst., 15. April 1905.

(Eingegangen 18. April 1905.)

4. *Über die Wiedervereinigung der Ionen in Luft;*[1] *von T. Retschinsky.*

Die vorliegende Arbeit behandelt drei Aufgaben über ionisierte Gase.

I. Bestimmung des Koeffizienten der Wiedervereinigung der Ionen bei Zimmertemperatur, für den Fall, daß die Ionen Molionen sind, und die Wirkung des elektrischen Feldes zu vernachlässigen ist. Es wurden zwei Methoden benutzt: die erste (E. Riecke) erfordert zur Bestimmung des Koeffizienten α die Messung des Sättigungsstromes und eines nahezu gesättigten Stromes; die zweite (J. Stark) erfordert die Messung des Sättigungsstromes und eines anderen Stromes, der so klein ist, daß die Ionisation von ihm nicht beeinflußt wird.

II. Untersuchung des Einflusses der Adsorption neben der Wiedervereinigung; dieser Einfluß ergibt sich aus der scheinbaren Abhängigkeit des Koeffizienten α von dem Elektrodenabstand.

III. Die Abhängigkeit des Koeffizienten α vom Druck.

I. Theorie der Beobachtungsmethoden.

§ 1. Grundgleichungen.

Die Vorgänge in ionisierten Gasen zwischen zwei unendlichen planparallelen Platten lassen sich nach E. Riecke[2] mit Hilfe der folgenden Differentialgleichungen beschreiben:

1) Auszug aus der Göttinger Dissertation.

2) E. Riecke, Ann. d. Phys. **12**. p. 52. 1903; Göttinger Nachr. math.-phys. Kl. p. 1. 1903.

$$\text{(I)}\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial \overset{+}{N}}{\partial t} = -\nu U \dfrac{\partial (\overset{+}{N} F)}{\partial x} + \overset{+}{k} \dfrac{\partial^2 \overset{+}{N}}{\partial x^2} + q - \alpha \overset{+}{N} \overset{-}{N}, \\ \dfrac{\partial \overset{-}{N}}{\partial t} = \nu V \dfrac{\partial (\overset{-}{N} F)}{\partial x} + \overset{-}{k} \dfrac{\partial^2 \overset{-}{N}}{\partial x^2} + q - \alpha \overset{+}{N} \overset{-}{N}, \end{cases}$$

$$\text{(II)}\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial F}{\partial x} = 4\pi\varepsilon(\overset{+}{N} - \overset{-}{N}), \\ \varepsilon\nu(U\overset{+}{N} + V\overset{-}{N})F - \varepsilon \dfrac{\partial}{\partial x}(\overset{+}{k}\overset{+}{N} - \overset{-}{k}\overset{-}{N}) = c. \end{cases}$$

Die Buchstaben haben folgende Bedeutungen:

ε das Elementarquantum,
c die galvanische Strömung,
$\overset{+}{N}$ die Dichte der positiven Ionen,
$\overset{-}{N}$ „ „ „ negativen „ ,
q Ionisierungsstärke,
α Koeffizient der Wiedervereinigung (Molisierungskoeffizient),
$\overset{+}{k}$ Diffusionskoeffizient der positiven Ionen,
$\overset{-}{k}$ „ „ negativen „ ,
U Beweglichkeit (spezifische Geschwindigkeit) der positiven Ionen,
V „ „ „ „ negativen „ ,
ν Lichtgeschwindigkeit,
F Feldstärke,
l Elektrodenabstand.

Die Größen $\overset{+}{N}$, $\overset{-}{N}$, q und F sind als Funktionen der Zeit (t) und des Raumes (x) zu betrachten.

Alle Größen sind in elektrostatischem Maße gemessen.

§ 2. Methoden von Langevin und Mc Clung.

Die Gleichungen (I) bis (II) lassen sich nicht im allgemeinsten Falle integrieren. Um ihre experimentelle Prüfung zu ermöglichen, ist man gezwungen, sie durch spezielle Annahmen über die Beschaffenheit der vorkommenden Größen und durch zweckmäßige Versuchsanordnung zu vereinfachen.

P. Langevin[1]) nimmt an, daß die Diffusionskoeffizienten $\overset{+}{k}$ und $\overset{-}{k}$ Null sind. Als Ionisator benutzt er Röntgenstrahlen und zwar bei kleiner Unterbrechungszahl in der Sekunde, so daß alle Ionen, die durch einen Ionisierungsstoß erzeugt worden sind, vor Beginn des nächsten Stoßes durch das elektrische Feld gegen die Elektroden weggetrieben sind. In diesem Falle ist die Ionisierungsstärke q Null zu setzen. Die Schätzung der Veränderlichkeit der Feldstärke ergibt, daß sie als konstant betrachtet werden darf. Durch diese Spezialisierung lassen sich die Gleichungen (I) in folgende Form bringen:

$$\text{(III)} \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial \overset{+}{N}}{\partial t} + \nu U F \dfrac{\partial \overset{+}{N}}{\partial x} = -\alpha \overset{+}{N}\overset{-}{N}, \\ \dfrac{\partial \overset{-}{N}}{\partial t} - \nu V F \dfrac{\partial \overset{-}{N}}{\partial x} = -\alpha \overset{+}{N}\overset{-}{N}. \end{cases}$$

Die Integration zwischen geeigneten Grenzen führt zu der Formel:

$$\frac{h Q}{\sigma} = \log\left(1 + \frac{h Q_0}{\sigma}\right),$$

wo

$$4\pi\sigma = F, \quad h = \frac{\alpha}{4\pi\nu(U+V)}$$

gesetzt ist. Q ist diejenige Elektrizitätsmenge, die unter der Wirkung des Feldes F an den Elektroden gesammelt wird; wenn F ins Unendliche wächst, konvergiert Q nach Q_0.

Aus den Messungen von Q und F lassen sich h und α berechnen.

Mc Clung[2]) setzt ebenfalls $\overset{+}{k} = \overset{-}{k} = 0$; außerdem noch $\overset{+}{N} = \overset{-}{N} = N$; als Ionisator dient ebenfalls Röntgenstrahlung; er ionisiert erst das Gas so lange, bis im stromlosen Zustand die Ionisation stationär geworden ist, dann stellt er die Röntgenstrahlung ab und legt in einer ersten Versuchsreihe gleichzeitig die Elektrodenspannung an, um so N_0, die stationäre Ionenzahl, zu erhalten. In einer zweiten Versuchsreihe legt er zu einer gemessenen Zeit t nach Unterbrechung der

1) P. Langevin, Thèses de l'université de Paris 1902.
2) Mc Clung, Phil. Mag. 3. p. 283. 1902.

Röntgenstrahlung die Elektrodenspannung an, um die zur Zeit t noch vorhandene Ionenzahl zu ermitteln. Die Elektrodenspannung ist in beiden Versuchsreihen so groß gewählt, daß im Sättigungsstrom sämtliche momentan vorhandene Ionen an die Elektroden geführt werden; ist die durch ihn an die eine Elektrode geführte Elektrizitätsmenge E_0 bez. E, so ist

$$N_0 = \frac{E_0}{\varepsilon} \quad \text{bez.} \quad N = \frac{E}{\varepsilon}.$$

McClung benutzt also bei dieser Methode den Vorgang der Wiedervereinigung für sich allein. Bei dieser Methode sind q und F in den obigen Gleichungen gleich Null zu setzen.

Die Gleichungen (I) reduzieren sich also auf die Differentialgleichung der Wiedervereinigung:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\alpha N^2. \tag{IV}$$

Diese Gleichung (IV) läßt sich integrieren; man findet:

$$\frac{1}{N} - \frac{1}{N_0} = \alpha t, \tag{V}$$

wo $N = N_0$ ist zur Zeit $t = 0$.

Aus N_0, N und t wird α berechnet.

Eine zweite zur Berechnung von α von McClung benutzte Formel lautet:

$$\alpha = K \frac{Q}{N_0^2}, \tag{VI}$$

wo K eine Konstante des Apparates ist; N_0 hat dieselbe Bedeutung wie in der Formel (V); Q ist die Zahl der Ionen, die in einer Sekunde im Apparate entstehen; Q wird aus dem stationären Sättigungsstrome ermittelt (vgl. § 3).

Von den früheren experimentellen Arbeiten über den Koeffizienten der Wiedervereinigung sind zu erwähnen: J. J. Thomson und E. Rutherford[1]), E. Rutherford[2]) und S. Townsend.[3])

---

1) J. J. Thomson u. E. Rutherford, Phil. Mag. **42.** p. 392. 1896.
2) E. Rutherford, Phil. Mag. **44.** p. 422. 1897.
3) S. Townsend, Phil. Trans. (5) **193.** p. 129. 1900.

§ 3. **Methode des nahezu gesättigten Stromes von Riecke.**

Eine Gasschicht sei zwischen zwei planparallele Platten eingeschlossen; sie werde in konstanter Stärke q ionisiert; eine Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden unterhalte einen stationären Strom im Gas. Für diesen Fall hat E. Riecke die Berechnung der in Betracht kommenden Größen in folgender Weise durchgeführt.

Da der Vorgang stationär ist, müssen alle in den Gleichungen (I) bis (II) vorkommenden Größen von der Zeit unabhängig sein; somit

$$\frac{\partial \overset{+}{N}}{\partial t} = \frac{\partial \overset{-}{N}}{\partial t} = 0,$$

und wir bekommen:[1])

$$\text{(VII)} \quad \begin{cases} \dfrac{dF}{dx} = 4\pi\varepsilon(\overset{+}{N} - \overset{-}{N}), \\ \nu\varepsilon(U\overset{+}{N} + V\overset{-}{N})F - \varepsilon\dfrac{d}{dx}(\overset{+}{k}\overset{+}{N} - \overset{-}{k}\overset{-}{N}) = c, \\ q = \nu U\dfrac{d(\overset{+}{N}F)}{dx} - \overset{+}{k}\dfrac{d^2\overset{+}{N}}{dx^2} + \alpha\overset{+}{N}\overset{-}{N}, \\ q = -\nu V\dfrac{d(\overset{-}{N}F)}{dx} - \overset{-}{k}\dfrac{d^2\overset{-}{N}}{dx^2} + \alpha\overset{+}{N}\overset{-}{N}. \end{cases}$$

Setzen wir voraus, daß die Ionen im elektrischen Felde so schnell verschoben werden, daß der Ionenverlust durch Wiedervereinigung und Diffusion vernachlässigt werden kann, so lassen sich die Gleichungen (VII) integrieren ($\overset{+}{k} = \overset{-}{k} = \alpha = 0$) und wir bekommen für den speziellen Fall des Sättigungsstromes die folgenden Gleichungen:

$$\text{(VIII)} \quad \begin{cases} F^2 = F_0^2 - \dfrac{8\pi c}{\nu V}x + \dfrac{4\pi\varepsilon(U+V)}{\nu UV}qx^2, \\ \overset{+}{N}F = \dfrac{q}{\nu U}x, \\ \overset{-}{N}F = \dfrac{c}{\varepsilon\nu V} - \dfrac{q}{\nu V}x, \\ c = \varepsilon q l, \end{cases}$$

1) E. Riecke, Göttinger Nachr. math.-phys. Kl. p. 336. 1903.

wo F_0 die Feldstärke für $x = 0$ ist; q ist bei der Integration als eine Konstante betrachtet.

Setzen wir in die mit $\overset{+}{k}$, $\overset{-}{k}$ und α multiplizierten Glieder der Gleichungen (VII) die Werte für $\overset{+}{N}$ und $\overset{-}{N}$ aus den Gleichungen (VIII) ein, so bekommen wir die erste Näherung, die Gleichungen für den nahezu gesättigten Strom, welche ebenfalls sich integrieren lassen. Mit Benutzung der numerischen Werte ergibt sich:

$$\text{(IX)} \quad \begin{cases} F^2 = F_0^2 - 0{,}226 \cdot 10^{-10} q\, l\, x + 0{,}268 \cdot 10^{-10} q\, x^2 \\ \qquad + 36{,}3 \cdot 10^{-24} \frac{q^2}{F_0^2} (l - x)^2 x^2 + 0{,}67 \cdot 10^{-15} \frac{q\, x}{F_0}. \end{cases}$$

Sind F_0, q und l so gewählt, daß die Feldstärke F durch F_0 ersetzt werden kann, so bekommt man schließlich in zweiter Annäherung folgenden Ausdruck für α:

$$\text{(X)} \qquad \alpha = 5{,}52 \cdot 10^{-4} \frac{(C - c) F_0^2}{c^2 l} \left(1 - 0{,}20 \frac{C - c}{c}\right),$$

wo C den Sättigungsstrom bedeutet

$$(U = 1{,}26 \cdot 10^{-8}, \quad V = 1{,}74 \cdot 10^{-8}).$$

Dieser Ausdruck ist bei Berechnung des α aus den auf Grund der Beobachtungen konstruierten Volt-Ampère-Kurven benutzt.

§ 4. Methode der kleinen Stromstärke von Stark.

Die in § 3 angedeutete Rieckesche Methode erleichtert die Behandlung der allgemeinen Gleichungen dadurch, daß man von vornherein auf nahezu gesättigte Ströme sich beschränkt, d. h. auf hohe Spannungen; die in diesem Paragraphen zu behandelnde Methode, welche dem Verfasser von Hrn. J. Stark mitgeteilt wurde, schlägt einen entgegengesetzten Weg ein; sie behandelt die Gleichungen (VII) für kleine Spannungen; die Diffusion ist zunächst vernachlässigt.

Durch Integration der Gleichungen (VII) im Falle[1])

1) G. Mie gelangt zu übereinstimmenden Resultaten auch im allgemeinen Falle; der angewandten Versuchsanordnung entsprechen die

$\overset{+}{k} = \overset{-}{k} = 0$, $U = V$ hat J. J. Thomson[1]) den Ausdruck für das Verhältnis F_e/F_m gewonnen, wo F_m die Feldstärke in der Mitte zwischen den Elektroden, F_e die Feldstärke an den Elektroden ist.

Der Ausdruck lautet:

$$\text{(XI)} \quad \frac{F_e}{F_m} = \beta^{2-\frac{2}{\beta}} = 2{,}81^{\frac{1}{9}} = 2{,}23, \quad \text{wo } \beta = \frac{8\pi\varepsilon\nu U}{\alpha} = 2{,}81\,.$$

Die Feldstärke ist in der Mitte konstant, die Veränderlichkeit ist auf einen kleinen Bereich von der Länge λ neben der Elektrode beschränkt; den Einfluß der Veränderlichkeit kann man aus dem Ausdruck[1]) schätzen, der die untere Grenze für λ gibt:

$$\text{(XII)} \quad \frac{\lambda}{l} = \frac{c}{2C},$$

wo c wie früher den beobachteten Strom, C den Sättigungsstrom darstellt.

Ist c klein gegen C, so können wir

$$\frac{\int_0^x F\,dx}{x} = \frac{V}{x} = F = \text{Konst.}$$

setzen; daraus folgt:

$$\frac{dF}{dx} = 4\pi\varepsilon(\overset{+}{N} - \overset{-}{N}) = 0\,,$$

$$\overset{+}{N} = \overset{-}{N}.$$

Unter dieser Voraussetzung mögen die Gleichungen (VII) direkt behandelt werden. Sie lauten anders geschrieben:

$$\text{(m)} \quad \overset{+}{N}\varepsilon = \frac{1}{(U+V)}\left\{\frac{c}{F\nu} + \frac{V\,dF}{4\pi\,dx}\right\},$$

Thomsonschen Gleichungen besser, da die Spannung bei jeder Messung kommutiert und nur Doppelausschlag beobachtet wurde. G. Mie, Ann. d. Phys. 13. p. 858. 1904.

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. 47. p. 257. 1899.

$$\text{(n)} \qquad \bar{N}\varepsilon = \frac{1}{(U+V)}\left\{\frac{c}{F\nu} - \frac{U\,dF}{4\pi\,dx}\right\},$$

$$\text{(p)} \qquad \begin{cases} \nu\dfrac{d(U\overset{+}{N}F)}{dx} = q - \alpha\overset{+}{N}\bar{N}, \\ -\nu\dfrac{d(V\bar{N}F)}{dx} = q - \alpha\overset{+}{N}\bar{N}. \end{cases}$$

Da $dF/dx = 0$ ist, folgt aus (m) und (n):

$$\overset{+}{N} = \bar{N} = N = \frac{c}{\varepsilon\nu F(U+V)}$$

und

$$\text{(XIII)} \qquad \varepsilon\nu N(U+V)F = c.$$

Aus (p) folgt:

$$\text{(r)} \qquad \tfrac{1}{2}(U-V)\frac{dNF}{dx} = q - \alpha N^2.$$

N ist in demselben Umfange konstant wie F, da also

$$\frac{dNF}{dx} = 0$$

ist, so folgt aus (r):

$$\text{(XIV)} \qquad q = \alpha N^2.$$

Aus (XIII) und (XIV) ergibt sich[1]):

$$\text{(XV)} \qquad \begin{cases} C = \varepsilon\alpha\displaystyle\int_0^l N^2\,dx + c = \varepsilon\alpha\int_0^l \frac{c^2}{\varepsilon^2(U+V)^2F^2}\,dx + c \\ \qquad\qquad = \varepsilon\alpha\,\dfrac{c^2 l}{\varepsilon^2(U+V)^2\nu^2F^2} + c \end{cases}$$

und

$$\text{(XVI)} \qquad \frac{\alpha}{\varepsilon} = \frac{(C-c)(U+V)^2\nu^2F^2}{c^2 l}.$$

Die Formel (XVI) wird unten bei Berechnung der Abhängigkeit α vom Drucke benutzt; ihr besonderer Wert liegt darin, daß die gemachten Voraussetzungen sich leicht experimentell prüfen lassen; außerdem gibt sie die Möglichkeit, den Einfluß der Diffusion, die vom Drucke abhängt, zu schätzen.

1) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen p. 42.

II. Versuchsanordnung.

§ 5. Apparat.

Den im folgenden beschriebenen experimentellen Untersuchungen über den Koeffizienten der Wiedervereinigung (Molisierungskoeffizienten) wurde die Rieckesche Methode des nahezu gesättigten Stromes und die Methode der kleinen Stromstärke zugrunde gelegt; die benutzte Versuchsanordnung möge im folgenden beschrieben werden.

Der in Fig. 1 dargestellte Apparat besteht aus einer gut geschliffenen kreisförmigen Messingplatte AA von 3 mm Dicke und 30 cm Durchmesser und einer ihr gegenüberliegenden von

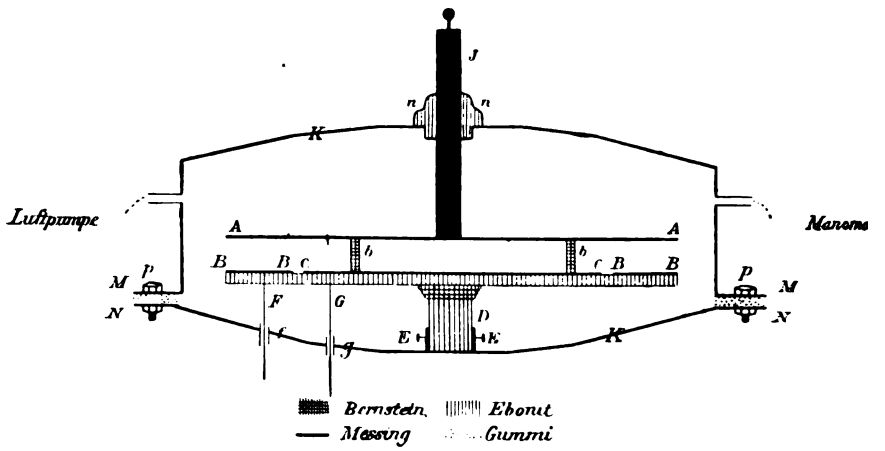


Fig. 1.

derselben Dicke und Form CC, die 20 cm Durchmesser hat; der Schutzring BB von 4,7 cm liegt in der Ebene von CC im Abstande $BC = 3$ mm. Der Schutzring und die CC-Platte liegen fest auf der kreisförmigen Ebonitplatte von 1 cm Dicke und 30 cm Durchmesser, die mit Hilfe eines Ebonitzylinders D und Schrauben E befestigt werden kann. Die Ableitungsdrähte F und G gestatten den Schutzring mit der Erde, die Scheibe CC mit dem Galvanometer zu verbinden; in f und g sind die Drähte mit Bernstein isoliert. Die Platte AA wird mit Hilfe eines 1 cm dicken Messingstiftes J, der in Ebonitfassung nn verschiebbar ist, mit einer Batterie verbunden. Um die Platten

parallel zu erhalten, sind drei Bernsteinzylinder *b* von 5 mm Durchmesser auf die Platte *CC* gestellt und die Platte *AA* mit diesen Zylindern in Berührung gebracht. Die Höhen der benutzten Zylinder waren 3, 5, 8, 10 und 13 mm. Das äußere Gehäuse besteht aus dem gewölbten Messingkessel *K* von der Dicke 3—5 mm. Vom oberen Teile des Kessels ragt der Rand *MM* hervor, vom unteren *NN*; zwischen *MM* und *NN* befindet sich ein Gummiring, der mit Hilfe von 16 Schrauben *P* zwischen *MM* und *NN* zusammengepreßt werden kann.

Um den Apparat luftdicht zu bekommen, wurde der Gummiring mit Olivenwachs bedeckt; die Schrauben gepreßt und an den Stellen *n*, *f*, *g* mit Siegellack gegen das heiße Metall verkittet. Mit einer Handluftpumpe konnte bis auf 20 mm Druck evakuiert werden.

Die Ionisation wurde dadurch erzeugt, daß auf die Platte *CC* und den Schutzring eine dünne gleichmäßige Schicht von Radiumchlorid gelegt wurde.

§ 6. Schaltung und Genauigkeit.

Die Schaltung war folgende: die Elektrode *AA* konnte mit Hilfe einer Batterie und eines Kommutators entweder positiv oder negativ geladen werden; die Elektrode *CC* wurde durch das Galvanometer zur Erde abgeleitet; der Schutzring wurde ebenfalls mit der Erde verbunden.

Zur Messung der Ströme wurde ein Edelmann sches Galvanometer benutzt von der Empfindlichkeit etwa 7.10^{-10} Amp. pro Skalenteil bei 1 m Abstand des Fernrohres. Die Empfindlichkeit wurde mit Hilfe einer Nebenschaltung in dem aus Akkumulator und Rheostaten bestehenden Stromkreise bestimmt.

Als Stromquelle wurden vier Akkumulatorenkasten benutzt, die zusammen etwa 600 Volt lieferten. Um kleine Spannungen zu bekommen, wurde die Nebenschaltung in einem aus Akkumulator und Rheostaten bestehenden Stromkreise benutzt.

Es wurde immer Doppelausschlag beobachtet, und zwar in zweierlei Weise: Bei den Messungen der Kurven, die in Fig. 2 und Tab. 1 dargestellt sind, war der Ausschlag rechts 5 Min. nach der Einschaltung der Spannung, links 5 Min. nach der Umschaltung beobachtet; bei Strömen, deren Stärke nicht

unter 10^{-8} Amp. liegt, war der Beobachtungsfehler kleiner als $^1/_2$ Proz. Bei anderen Messungen wurden Schwingungsausschläge beobachtet; der Fehler betrug dann weniger als 1 Proz.

Da immer die Hälfte des Doppelausschlages als Stromstärke genommen ist, so stellen die sämtlichen Tabellen und Kurven das arithmetische Mittel aus den beiden Strömen dar, die bei positiver Spannung und dann bei gleicher negativer beobachtet wurden.

Der Fehler, der aus der Nichtproportionalität zwischen dem Strome und dem Ausschlage entsteht, ist in Rechnung gezogen, da das Galvanometer während jeder Messungsreihe von neuem geeicht wurde.

Im folgenden ist beispielshalber ein Auszug aus dem Beobachtungsprotokoll wiedergegeben.

26. Februar. Temperatur 8,5° C. Druck 752 mm. $l = 10$ mm.

Empfindlichkeit des Galvanometers

33 Min. nach 11 Uhr	1027,25 550,25 477,0	37 Ohm[1])
47 Min. nach 11 Uhr	1027,15 550,25 476,90	37 Ohm

Strom im Kondensator

12 Uhr	1048,5 535,4 508,1	320 Elemente[2]) der Akkumulatorenbatterie

Empfindlichkeit des Galvanometers

14 Min. nach 12 Uhr	1027,35 550,5 476,85	37 Ohm

1) Entspricht der Stromstärke $i = \frac{2{,}042 \cdot 37}{10^4 \cdot 10^5}$ Amp., wo 2,042 die Spannung des Akkumulators, 10^4 Ohm der Widerstand der Hauptschaltung, $\frac{2{,}042 \cdot 37}{10^4}$ Volt die Endspannung der Nebenschaltung, 10^5 Ohm der Widerstand der Nebenschaltung ist.

2) Elektrodenspannung von 320 Akkumulatorenzellen = 573,36 Volt.

Kondensatorströme

29 Min. nach 12 Uhr	1043,25	240 Elemente
	536,1	
	507,15	
45 Min. nach 12 Uhr	1042,55	160 Elemente
	536,80	
	505,75	
3 Min. nach 1 Uhr	1039,35	80 Elemente[1])
	540,15	
	499,20	

Empfindlichkeit des Galvanometers

19 Min. nach 1 Uhr	1027,85	37 Ohm
	550,5	
	477,35	

Kondensatorströme

34 Min. nach 1 Uhr	1029	40 Elemente
	550,5	
	478,5	
48 Min. nach 1 Uhr	994,85	20 Elemente
	580,5	
	414,35	

Empfindlichkeit des Galvanometers

2 Min. nach 2 Uhr	982,20	30 Ohm
	594,65	
	387,55	

Kondensatorstrom

17 Min. nach 2 Uhr	926,75	10 Elemente
	639,85	
	286,90	

Empfindlichkeit des Galvanometers

31 Min. nach 2 Uhr	916	20 Ohm
	657,25	
	258,75	

Kondensatorstrom

46 Min. nach 2 Uhr	865	5 Elemente
	698,35	
	166,65	

1) 80 Zellen = 151,18 Volt.

	Empfindlichkeit des Galvanometers	
59 Min. nach 2 Uhr	848,5	10 Ohm
	719,5	
	129,0	
	Kondensatorstrom	
17 Min. nach 3 Uhr	803,65	2,042 Volt
	762,85	
	40,80	

Im folgenden möge auch die Berechnung von α/ε an einem den vorstehenden Beobachtungen entnommenen Beispiele anschaulich gemacht werden. Es ist

$$l = 1{,}0 \text{ cm}, \quad F_0 = 151 \text{ Volt}.$$

Ein Teilstrich der Skala entspricht

$$\frac{2{,}04 \cdot 37 \cdot 10^{-9}}{477} = 1{,}58 \cdot 10^{-10} \text{ Amp.},$$

Sättigungsstrom

$$C = 1{,}58 \cdot 508 \cdot 10^{-10} = 803 \cdot 10^{-10} \text{ Amp.}$$

Strom bei 151 Volt Elektrodenspannung

$$c = 1{,}58 \cdot 499 \cdot 10^{-10} = 789 \cdot 10^{-10} \text{ Amp.}$$

$$C - c = 14 \cdot 10^{-10}, \quad \frac{C-c}{c} = 177 \cdot 10^{-4}, \quad 0{,}20\,\frac{C-c}{c} = 0{,}004.$$

$$\frac{C-c}{c^2} = 224 \cdot 10^3, \quad F_0^2 = 151^2 = 228 \cdot 10^2,$$

Elektrodenquerschnitt

$$Q = 200 \text{ qcm.}^{1})$$

$$\frac{\alpha}{\varepsilon} = \frac{5{,}52 \cdot 10^{-4} \cdot 224 \cdot 10^3 \cdot 228 \cdot 10^2 \cdot (1 - 0{,}004)\, 2 \cdot 10^2}{300^2 \cdot 3 \cdot 10^9 \cdot 4{,}69 \cdot 10^{-10}} = 4434.$$

1) Der Elektrodenquerschnitt Q ist aus folgenden Zahlen berechnet: die metallische Oberfläche betrug 313 qcm. Sie war in der Mitte mit einer gleichförmigen Schicht des Radiumpräparates in der Weise bedeckt, daß ein etwa 1,5 cm breiter Ring am Rande von Radium frei war. Bei dieser Bedeckung waren die Ströme der Tab. 1 gemessen. Für den Sättigungsstrom ergab sich die Zahl 803. Bei einer zweiten Beobachtungsreihe war die ganze Elektrodenoberfläche mit Radium bedeckt; dann ergab sich für den Sättigungsstrom die Zahl 1244. Aus dem Verhältnisse der Sättigungsströme kann rückwärts die bei der ersten Beobachtungsreihe wirksame Elektrodenfläche berechnet werden. Sie ist gleich

$$\frac{313 \cdot 803}{1244} = 202.$$

Bei der Berechnung ist $Q = 200$ qcm angenommen.

III. Die Beobachtungsdaten und ihre Verwertung zur Berechnung von α/s bei normalem Drucke.

§ 7. $[V, i]$-Kurven in atmosphärischer Luft; der Sättigungsstrom als Funktion des Elektrodenabstandes.

Es wurde zuerst die Abhängigkeit der Stromstärke von der Elektrodenspannung und dem Elektrodenabstand für feuchte Luft untersucht; die Beobachtungen dauerten drei Wochen; die Druckschwankungen betrugen 745—754 mm, die Temperaturschwankungen 7—13°; es ergaben sich folgende Kurven und Tabellen (vgl. Fig. 2, Tab. 1).

Tabelle 1.

Abhängigkeit des Stromes von der Spannung.

Spannung in Volt ↓	Strom in Ampère × 10^{-8}				
Elektroden-abstand in cm →	0,3	0,5	0,8	1,0	1,3
573,36	3,407	4,921	6,851	8,028	9,444
414,54	3,379		6,842	8,013	9,416
294,25	3,371	4,921	6,820	7,991	9,350
151,18	3,361	4,906	6,804	7,887	9,096
77,52	3,345	4,867	6,680	7,560	8,305
39,70	3,323	4,741	6,175	6,547	6,982
19,12	3,214	4,407	4,929	4,527	3,712
9,9	2,994	3,640		2,633	2,072
4,0	2,306				0,904
2,042	1,527			0,645	0,484
2,042				0,6391	0,484
1,021				0,3293	0,248
0,816	0,7142	0,5073			
0,408	0,3792	0,2583	0,1664	0,1332	0,0969
0,204	0,1921	0,1298	0,0832	0,06617	
573,36	3,356	4,945	6,944	8,1365	

Die Ströme, die unter der Linie stehen, sind an anderen Tagen gemessen wie die darüber stehenden.

Aus Tab. 1 folgt, daß der Sättigungsstrom langsamer wächst als der Elektrodenabstand. Die Ionisierungsstärke kann also keine Konstante sein, sondern muß als eine Funktion des Abstandes von der Oberfläche der mit Radium bestreuten Elektrode betrachtet werden.

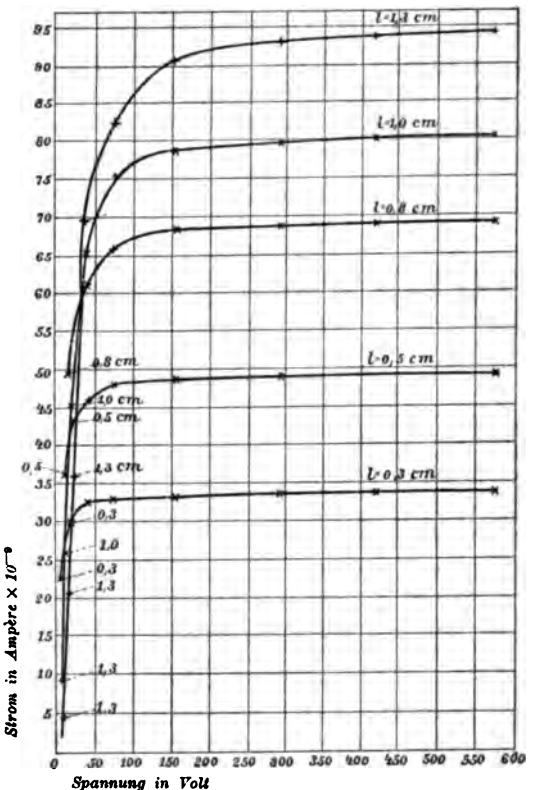


Fig. 2.

Man kann setzen[1]):

$$200\, q\, \varepsilon = 200\, q_0\, \varepsilon\, e^{-a\,x},$$

dann wird der Sättigungsstrom

$$(d)\quad C = 200\,\varepsilon \int_0^l q\, dx = \frac{q_0}{a}(1 - e^{-a\,l}) = 13{,}4\,(1 - e^{-0{,}917\,l}).10^{-8}$$

1) Elektrodenquerschnitt $Q = 200$ qcm.

und

$$200\, q\, \varepsilon = 12{,}29\, e^{-0{,}917} \cdot 10^{-8},$$

die Konstanten q_0 und a sind aus den Sättigungsströmen für $l = 0{,}5$ cm und $l = 1{,}0$ cm berechnet; für andere Elektrodenabstände ergeben sich aus der Formel (d) die folgenden Werte:

Tabelle 2.

Sättigungsstrom in Ampère $\times 10^{-10}$.

Elektrodenabstand	1,3	1,0	0,8	0,5	0,3
Beobachtet . . .	944	803* 814	685 694	492* 494	341 337
Berechnet . . .	931		695		321

Die Abweichungen sind ziemlich groß; die Aufnahme der sämtlichen Kurven der Tab. 1 erstreckte sich über einen Zeitraum von drei Wochen; als die Sättigungsströme für sich allein innerhalb einer Stunde gemessen wurden, ergaben sich besser übereinstimmende Zahlen.

Tabelle 3.

Sättigungsstrom im willkürlichen Maße in seiner Abhängigkeit vom Elektrodenabstand nach der Formel $C = \frac{q_0}{a}(1 - e^{-a\,l})$ berechnet.

Elektrodenabstand	1,3	1,0	0,8	0,5	0,3
Beobachtet . . .	593	506*	438	309*	199
Berechnet . . .	589		436		202

§ 8. Abhängigkeit des Koeffizienten der Wiedervereinigung α von der Verteilung der Ionen im Gase.

Betrachtet man die Ionisierungsstärke q als eine Konstante, so gelten für den Sättigungsstrom die Gleichungen (VIII), § 3 I.

$$\overset{+}{N} F = \frac{q}{\nu U} x,$$

$$\overset{-}{N} F = \frac{q\, l}{\nu V} - \frac{q}{\nu V} x,$$

daraus folgt

$$\int_0^l \overset{+}{N}\overset{-}{N} F^2 \, dx = \frac{q^2 l^2}{6 \nu^2 U V},$$

$$C - c = \alpha \varepsilon \int_0^l \overset{+}{N}\overset{-}{N} \, dx.$$

Man bekommt hiernach in erster Annäherung folgenden Ausdruck für α/ε:

(X) $$\frac{\alpha}{\varepsilon} = \frac{6 (C - c) \nu^2 U V F_0^2}{c^2 C}.$$

Setzt man den Beobachtungen entsprechend

$$q = q_0 e^{-\alpha x}, \quad c = \varepsilon \int_0^l q \, dx = \frac{\varepsilon q_0}{\alpha} (1 - e^{-\alpha l}),$$

so bekommt man nach Riecke die folgenden Gleichungen:

$$\frac{dF}{dx} = 4 \pi \varepsilon (\overset{+}{N} - \overset{-}{N}),$$

$$\nu \varepsilon (U \overset{+}{N} + V \overset{-}{N}) F = c,$$

$$q = \nu U \frac{d(\overset{+}{N} F)}{dx} = - \nu V \frac{d(\overset{-}{N} F)}{dx},$$

$$\overset{+}{N} - \overset{-}{N} = \frac{1}{4 \pi \varepsilon} \frac{dF}{dx},$$

$$U \overset{+}{N} + V \overset{-}{N} = \frac{c}{\nu \varepsilon F},$$

$$\overset{+}{N} = \frac{c}{\nu \varepsilon (U + V) F} + \frac{V}{4 \pi \varepsilon (U + V)} \frac{dF}{dx},$$

$$\overset{-}{N} = \frac{c}{\nu \varepsilon (U + V) F} - \frac{U}{4 \pi \varepsilon (U + V)} \frac{dF}{dx},$$

$$\frac{d}{dx} \left[\frac{c}{\nu \varepsilon (U + V)} + \frac{V}{4 \pi \varepsilon (U + V)} F \frac{dF}{dx} \right] = \frac{q}{\nu U},$$

$$\frac{dF^2}{dx} = \frac{8 \pi \varepsilon (U + V)}{\nu U V} \int q \, dx = \frac{8 \pi \varepsilon (U + V)}{\nu U V} \frac{q_0}{\alpha} (1 - e^{-\alpha x}) + c_1,$$

$$F^2 = F_0 + c_1 x - \frac{8 \pi \varepsilon (U + V)}{\nu U V} \frac{q_0}{\alpha^2} (1 - e^{-\alpha x}).$$

$$(\overset{+}{N} F)_0 = \frac{c}{\nu \varepsilon (U + V)} + \frac{V}{8 \pi \varepsilon (U + V)} c_1 - \frac{q_0}{\alpha \nu U} = 0,$$

$$c_1 = \frac{8 \pi \varepsilon (U + V) q_0}{\alpha \nu U V} - \frac{8 \pi \varepsilon (1 - e^{-\alpha l}) q_0}{\alpha \nu V}.$$

Mit Benutzung der numerischen Werte ergibt sich:

$$F'^2 = F_0^2 + 0{,}23\,x - 0{,}095\,(1 - e^{-\alpha l})\,x - 0{,}25\,(1 - e^{-\alpha x}).$$

Für die Differenzen $F_0^2 - F_m^2$, wo F_m die Feldstärke in der Mitte zwischen den Elektroden bedeutet, ergeben sich folgende Werte:

Tabelle 4.

Elektrodenabstand	1,3	1,0	0,8	0,5	0,3
$F_0^2 - F_m^2$	0,012	0,005	0,005	0,0025	0,0005

Die absoluten Werte von F_0 im elektrostatischen Maße schwanken zwischen 1 und 0,033. Bei größeren Spannungen sind also die Differenzen $F_0^2 - F_m^2$ klein gegen die Werte F_0^2 selber, eine Bemerkung, die zu einer wesentlichen Vereinfachung der Rechnung führt. Aus den oben angegebenen Formeln folgt:

$$\overset{+}{N} F = \frac{q_0}{\alpha \nu U}\,(1 - e^{-\alpha x}),$$

$$\overset{-}{N} F = \frac{q_0}{\alpha \nu V}\,(e^{-\alpha x} - e^{-\alpha l}).$$

(t) $$\int_0^l \overset{+}{N}\overset{-}{N} F^2\,dx = \frac{q_0^2}{2\alpha^3 \nu^2 U V}\,[1 - e^{-2\alpha l} - 2\alpha l e^{-\alpha l}].$$

$$C - c = \alpha\varepsilon \int_0^l \overset{+}{N}\overset{-}{N}\,dx.$$

Setzt man in die Formel (t) F_0 statt F, was bei größeren Spannungen erlaubt ist, so bekommt man schließlich in erster Annäherung folgenden Ausdruck für α/ε:

(X'') $$\begin{cases} \dfrac{\alpha}{\varepsilon} = \dfrac{2(C-c)\nu^2 U V F_0^2 \alpha^3}{\varepsilon^2 q_0^2 (1 - e^{-2\alpha l} - 2\alpha l e^{-\alpha l})} \\ \quad = \left[\dfrac{6(C-c)\nu^2 U V F_0^2}{c^2 l}\right]\left[\dfrac{\alpha l (1 - 2e^{-\alpha l} + e^{-2\alpha l}}{3(1 - e^{-2\alpha l} - 2\alpha l e^{-\alpha l})}\right]. \end{cases}$$

Die Formel (X'') unterscheidet sich von der Formel (X') durch den Korrektionsfaktor Δ_s

$$\Delta_s = \frac{\alpha l (1 - e^{-\alpha l})^2}{3(1 - e^{-2\alpha l} - 2\alpha l e^{-\alpha l})},$$

der nur von dem Absorptionskoeffizienten a und dem Elektrodenabstand l abhängt. Setzt man den Beobachtungen entsprechend $a = 0{,}917$, so bekommt man für Δ_s folgende Tabelle.

Tabelle 5.

Elektrodenabstand	1,3	1,0	0,8	0,5	0,3
Δ_s	1,04	1,02	1,06	1,02	1,04

Für die Methode der kleinen Ströme berechnet man (nach J. Stark) den Korrektionsfaktor Δ_{kl} in folgender Weise:

$$q = q_0 e^{-ax} = \alpha N^2.$$

Für den beobachteten schwachen Strom gilt:

$$c = \varepsilon \nu N (U + V) \frac{dV}{dx},$$

wo dV/dx die Potentialgefälle bedeuten.

Für den Sättigungsstrom:

$$C = c + \varepsilon \int_0^l q\, dx = \frac{\varepsilon q_0}{a}(1 - e^{-al}) + c,$$

$$V = \frac{c}{\varepsilon \nu (U+V)} \int_0^l \frac{dx}{N} = \frac{c}{\varepsilon \nu (U+V)} \int_0^l \frac{\alpha^{1/2}}{q_0^{1/2} e^{-\frac{ax}{2}}}\, dx$$

$$= \frac{2c\alpha^{1/2}}{\varepsilon \nu (U+V) q_0^{1/2} a}\left(e^{\frac{al}{2}} - 1\right),$$

(XVI')
$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\alpha}{\varepsilon} &= \frac{\varepsilon \nu^2 (U+V)^2 q_0 a^2 V^2}{4c^2\left(e^{\frac{al}{2}} - 1\right)^2} \\ &= \frac{(C-c)\nu^2 (U+V)^2 V^2}{c^2 l^3}\left[\frac{a^3 l^3}{4\left(e^{\frac{al}{2}} - 1\right)^2 (1 - e^{-al})}\right]. \end{aligned} \right.$$

$$\Delta_{kl} = \frac{a^3 l^3}{4\left(e^{\frac{al}{2}} - 1\right)^2 (1 - e^{-al})}.$$

Die Tab. 6 gibt die Werte Δ_{kl} für verschiedene Elektrodenabstände wieder.

Tabelle 6.

Elektrodenabstand	1,3	1,0	0,8	0,5	0,3
Δ_{kl}	0,927	0,952	0,988	0,978	0,955

Aus den Tabb. 5 und 6 folgt, daß der Koeffizient der Wiedervereinigung α in erster Annäherung als von der Verteilung der Ionen im Gase unabhängig zu betrachten ist. Für den Fall, daß während des Verschiebungsstromes keine neuen Ionen erzeugt werden, hat Langevin[1]) diesen Satz auf analytischem Wege aus den Grundgleichungen abgeleitet.

§ 9. **Berechnung von α/ε nach der Rieckeschen Methode.**

Die Werte, die in Tab. 1 angegeben sind, wurden zur Berechnung von α/ε nach der Rieckeschen Formel (X) benutzt; es ergaben sich Tabb. 7, 8, 9 und 10.

Tabelle 7.

$Q = 200$ qcm. $l = 1{,}3$ cm. $C = 945 \cdot 10^{-10}$ Amp.

V Volt	c Ampère	$\frac{C-c}{c^2}$	$\frac{(C-c)V^2}{c^2}$	$0{,}2\,\frac{C-c}{c}$	$\frac{\alpha}{\varepsilon}$
294	$935 \cdot 10^{-10}$	$114 \cdot 10^3$	$985 \cdot 10^7$	0,002	3901
151	$910 \cdot 10^{-10}$	$423 \cdot 10^3$	$964 \cdot 10^7$	0,008	3789
77,5	$831 \cdot 10^{-10}$	$165 \cdot 10^4$	$992 \cdot 10^7$	0,027	3821
39,7	$698 \cdot 10^{-10}$	$507 \cdot 10^4$	$801 \cdot 10^7$	0,071	2946

Tabelle 8.

$l = 1{,}0$ cm. $C = 803 \cdot 10^{-10}$ Amp.

V Volt	c Ampère	$\frac{C-c}{c^2}$	$\frac{(C-c)V^2}{c^2}$	$0{,}2\,\frac{C-c}{c}$	$\frac{\alpha}{\varepsilon}$
294	$799 \cdot 10^{-10}$	$627 \cdot 10^3$	$542 \cdot 10^7$	0,001	4718
151	$789 \cdot 10^{-10}$	$224 \cdot 10^4$	$511 \cdot 10^7$	0,004	4438
77,5	$756 \cdot 10^{-10}$	$823 \cdot 10^3$	$495 \cdot 10^7$	0,012	4264
39,7	$655 \cdot 10^{-10}$	$345 \cdot 10^4$	$545 \cdot 10^7$	0,045	4534
19,1	$453 \cdot 10^{-10}$	$171 \cdot 10^5$	$624 \cdot 10^7$	0,105	4595
9,9	$263 \cdot 10^{-10}$	$779 \cdot 10^5$	$763 \cdot 10^7$	0,410	3924

1) P. Langevin, Thèses présentées a la faculté des sciences de l'université de Paris 1902. p. 115.

Tabelle 9.

$l = 0{,}8$ cm. $C = 685 \cdot 10^{-10}$ Amp.

V Volt	c Ampère	$\frac{C-c}{c^2}$	$\frac{(C-c)V^2}{c^2}$	$0{,}2\frac{C-c}{c}$	$\frac{\alpha}{\varepsilon}$
151	$680 \cdot 10^{-10}$	$108 \cdot 10^8$	$246 \cdot 10^7$	0,001	4182
77,5	$668 \cdot 10^{-10}$	$381 \cdot 10^8$	$229 \cdot 10^7$	0,005	3876
39,7	$617{,}5 \cdot 10^{-10}$	$176 \cdot 10^4$	$278 \cdot 10^7$	0,022	4624
19,1	$493 \cdot 10^{-10}$	$789 \cdot 10^4$	$288 \cdot 10^7$	0,078	4522

Tabelle 10.

$l = 0{,}5$ cm. $C = 492 \cdot 10^{-10}$ Amp.

V Volt	c Ampère	$\frac{C-c}{c^2}$	$\frac{(C-c)V^2}{c^2}$	$0{,}2\frac{C-c}{c}$	$\frac{\alpha}{\varepsilon}$
77,5	$487 \cdot 10^{-10}$	$211 \cdot 10^8$	$127 \cdot 10^7$	0,002	8864
39,7	$474 \cdot 10^{-10}$	$802 \cdot 10^3$	$127 \cdot 10^7$	0,008	8795
19,1	$441 \cdot 10^{-10}$	$263 \cdot 10^4$	$96{,}0 \cdot 10^7$	0,023	6547
9,9	$364 \cdot 10^{-10}$	$967 \cdot 10^4$	$94{,}8 \cdot 10^7$	0,070	6017

Die in diesen vier Tabellen enthaltenen Zahlen sind von ungleichem Gewichte; die Fehler der berechneten Werte werden einmal um so größer sein, je kleiner das Verhältnis $\frac{C-c}{c}$, andererseits um so größer, je größer das Korrektionsglied $0{,}2\frac{C-c}{c}$. Es mögen daher alle Werte von $\frac{\alpha}{\varepsilon}$ ausgeschlossen werden, bei denen $\frac{C-c}{c} < 0{,}01$, andererseits alle diejenigen, bei denen $0{,}2\frac{C-c}{c} > 0{,}10$. Von den Werten der letzten Tabelle bleiben dann nur $\alpha/\varepsilon = 8795, 6547, 6017$ übrig. Diese Werte sind um so viel größer als die der übrigen Tabellen, daß sie durch einen störenden Umstand beeinflußt sein müssen. In erster Linie kann hier an die Wirkung der Adsorption gedacht werden. Bestätigt wird diese Vermutung durch die Ergebnisse der bei einem Elektrodenabstand von 0,3 cm angestellten Versuche; hier wuchsen die für α/ε berechneten Werte bis auf $\alpha/\varepsilon = 9660, 52600, 59200, 40000$. Schließt man die Werte der Tab. 10 aus, so ergibt sich die folgende Zusammenstellung.

Tabelle 11.

Elektrodenabstand		1,3	1,0	0,8
Werte von $\frac{\alpha}{\varepsilon}$		3790	4440	3880
		3820	4260	4620
		2900	4530	4520
Mittel		3550	4410	4340

Als Mittel aus diesen drei Werten ergibt sich

$$\frac{\alpha}{\varepsilon} = 4090 .$$

Die Annahme bei der Ableitung der Formel (X) war, daß die Feldstärke im Innern des Gases als konstant betrachtet werden kann; die Abweichungen von dieser Annahme lassen sich mit Hilfe der Formel (IX) schätzen; es sei F_m die Feldstärke in der Mitte zwischen den Elektroden, $q_m = C/\varepsilon l Q$ die mittlere Ionisierungsstärke, wo Q den Elektrodenquerschnitt darstellt; dann wird aus der Formel (IX), wenn wir uns auf die ersten drei Glieder beschränken:

$$F_m^2 = F_0^2 - 0{,}046\, q_m l^2 . 10^{-10} = F_0^2 - 0{,}046 \frac{Cl}{\varepsilon Q} \cdot 10^{-10}.$$

Für die Werte der Tab. 1 bekommen wir:

Tabelle 12.

Elektrodenabstand	1,3	1,0	0,8	0,5	0,3
$F_0^2 - F_m^2$	0,0181	0,0118	0,0081	0,0036	0,0015

Die absoluten Werte von F_0 im elektrostatischen Maße schwanken zwischen 1 und 0,033. Bei größeren Spannungen sind also die Differenzen $F_0^2 - F_m^2$ klein gegen die Werte von F_0^2 selber. Bei kleineren Spannungen kann der Fehler von Bedeutung sein.

§ 10. Berechnung von α/ε nach der Methode der kleinen Stromstärke.

Die Tab. 13 gibt die Werte für α/ε, aus Formel (XVI)

$$\frac{\alpha}{\varepsilon} = \frac{(U+V)^2 \nu^2 F^2 l^2}{l^3} \cdot \frac{C-c}{c^2}$$

bei Benutzung der Zahlen der Tab. 1 berechnet. Für c sind diejenigen Ströme genommen, die bei der Spannung 0,408 Volt beobachtet wurden.

Tabelle 13.

Elektrodenabstand l	1,3	1,0	0,8	0,5	0,3
$K(C-c).10^8$ . .	93,47	80,03	67,78	46,87	29,77
l^3	2,2	1	0,512	0,125	0,027
$c^2.10^8$	0,00941	0,0177	0,0276	0,0666	0,144
$\frac{\alpha}{s}$	4515	4521	4796	5630	7657

$$Q = 200 \text{ qcm}, \qquad (U+V)^2 \nu^2 = 81 . 10^4,$$

$$F^2 l^2 = \left(\frac{0{,}408}{300}\right)^2 = 185 . 10^{-8}, \qquad (U+V)^2 \nu^2 F_0^2 l^3 = 1{,}5,$$

$$K = \frac{(U+V)^2 \nu^2 F_0^2 l^3 Q}{30} = 10.$$

$\frac{C.10^{-8}}{Q}$ bez. $\frac{c.10^{-8}}{Q}$ sind Stromdichten in Ampère,

$\frac{C.30}{Q}$ bez. $\frac{c.30}{Q}$ sind Stromdichten in elektrostatischem Maße,

$$\frac{\frac{C.30}{Q} - \frac{c.30}{Q}}{\frac{c^2.30^2}{Q^2}} = \frac{C-c}{c^2} \cdot \frac{Q}{30}.$$

IV. Abhängigkeit des Koeffizienten α/s vom Drucke.

§ 11. $[i, p]$-Kurven bei verschiedenen Elektrodenspannungen.

Die Abhängigkeit des Koeffizienten der Wiedervereinigung α vom Drucke wurde nach der Methode der kleinen Stromstärken untersucht.

Es werden zuerst Kurven aufgenommen, welche die Abhängigkeit des Stromes vom Drucke [1]) bei verschiedenen Spannungen angeben; die Figg. 3 u. 4 stellen solche Kurven [2]) für den Elektrodenabstand 1 cm dar.

1) Der Druck in Millimeter Quecksilber wurde mit Hilfe eines Kathetometers gemessen.

2) Bei diesen Versuchen war Elektrodenquerschnitt $Q = 313$ qcm.

Der Sättigungsstrom stellt nahezu eine Gerade dar; q wächst also dem Drucke proportional; für kleine Spannungen ist dagegen ein Maximum vorhanden in dem Bereiche, wo der Strom dem gesättigten Zustande sich nähert.

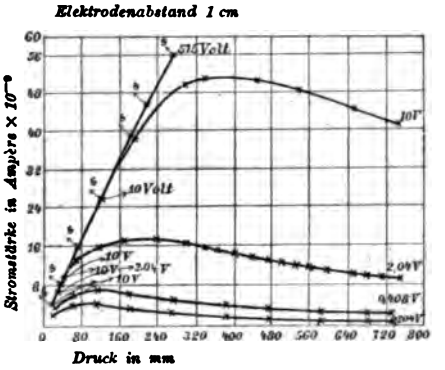


Fig. 3.

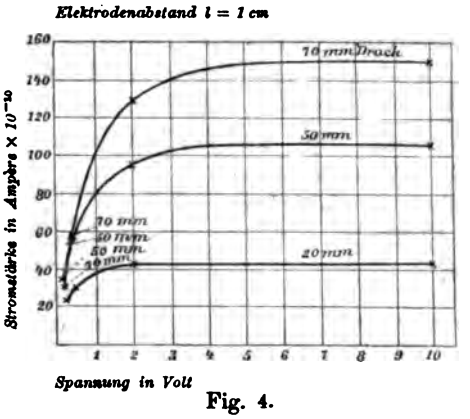


Fig. 4.

Setzen wir in den Formeln (XIII) und (XIV)

$$q = mp, \quad \nu(U+V) = \frac{n}{p},$$

wo p der Druck, m und n Proportionalitätsfaktoren sind, so ergibt sich aus der Gleichung

$$\frac{\alpha}{\varepsilon} = \frac{\nu^2(U+V)^2 C F_0^2}{c^2 l}$$

eine Kurve dritter Ordnung:

$$p\,c^2 = \frac{\varepsilon^2 n^2 m F_0^2}{\alpha} = \text{Konst.}$$

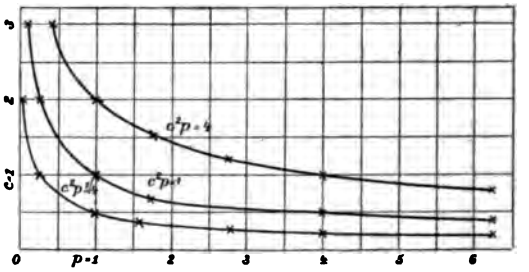


Fig. 3′. Theoretische Kurve $c^2 p$ = Konst.

Der Zusammenhang zwischen c und p wird daher durch eine Kurve dritten Grades dargestellt.

In der Fig. 5 ist die Kurve für $l = 0{,}3$ cm den Beobachtungen entsprechend angegeben.

Aus der Kurve (Fig. 5, Tab. 14′), die den Sättigungsstrom für 0,3 cm darstellt (Feldstärke etwa 1700 Volt pro Zentimeter), ist ersichtlich, daß bei 63 mm Druck der Strom aufhört, rein unselbständig[1]) zu sein und die Ionisierung durch Stoß eintritt; die Kurve steigt rapid und bei Evakuierung unter 20 mm stellt sich ein Glimmstrom und unter Umständen ein Lichtbogen zwischen der Elektrode und dem Schutzring her.

Tabelle 14′.

Spannung 575 Volt.
Elektrodenabst. 0,3 cm.

Druck in mm	Strom in Amp.
	10^{-8}
95,7	0,613
62,8	0,418
38,3	0,393
36,7	0,403
34,6	0,414
28,3	0,600
23,7	0,914
21,4	1,053
20,0	1,034

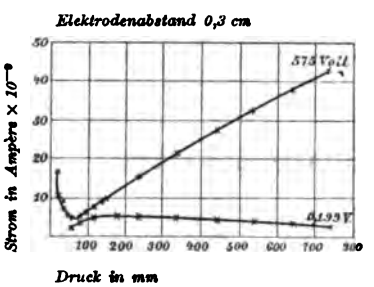


Fig. 5.

1) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen p. 118 u. 119; Ann. d. Phys. 4. p. 402. 1901.

Tabelle 14.

Abhängigkeit der Ströme vom Drucke bei verschiedenen Spannungen. Stromstärke in Ampère × 10^{-8}.

Druck in mm	Elektrodenabstand in Zentimeter													
	0,3			0,5			1,0					1,3		
Spannung in Volt	600	0,1986	0,0993	600	0,398	0,199	600	9,9	2,04	0,408	0,204	600	1,20	0,60
700	4,098	0,310	0.155	6,480	0,397	0,201	11,87	4,332	1,007	0,215	0,108	12,48	0,460	0,232
650	3,843	0,324	0,162	6,075	0,421	0,213	11,28	4,486	1,072	0,230	0,115	11,94	0,493	0,251
600	3,576	0,339	0,170	5,673	0,448	0,226	10,60	4,654	1,148	0,249	0,124	11,346	0,531	0,271
550	3,312	0,356	0,180	5,274	0,473	0,240	9,91	4,818	1,214	0,269	0,135	10,665	0,578	0,295
500	3,033	0,371	0,189	4,853	0,500	0,254	9,20	4,936	1,292	0,288	0,147	9,912	0,626	0,319
450	2,752	0,386	0,197	4,424	0,529	0,269	8,48	5,050	1,375	0,314	0,160	9,140	0,678	0,350
400	2,466	0,403	0,208	3,956	0,559	0,283	7,72	5,081	1,457	0,344	0,172	8,360	0,731	0,380
350	2,180	0,422	0,220	3,474	0,591	0,305	6,92	5,107	1,544	0,380	0,190	7,490	0,801	0,420
300	1,880	0,436	0,229	2,990	0,623	0,328	6,08	4,995	1,635	0,420	0,211	6,590	0,873	0,467
250	1,576	0,449	0,234	2,510	0,654	0,352	5,19	4,505	1,690	0,462	0,234	5,640	0,942	0,522
200	1,262	0,454	0,241	2,025	0,685	0,376	4,27	3,986	1,706	0,512	0,262	4,660	1,013	0,580
150	0,944	0,432	0,236	1,521	0,661	0,384	3,230	3,170	1,674	0,559	0,300	3,567	1,037	0,633
100	0,635	0,364	0,207	1,012	0,632	0,390	2,175	2,140	1,492	0,595	0,342	2,445	1,048	0,684
50	0,405	0,210	0,181	0,510	0,390	0,273	1,090	1,040	0,980	0,570	0,375	1,250	0,873	0,635

Die Tab. 14 gibt die Werte der Ströme für $l = 0{,}3$, 0,5, 1,0 und 1,3 cm wieder (graphisch interpoliert).

§ 12. Der Koeffizient α als Funktion des Druckes.

Die Werte aus der Tab. 14 sind in die Formel (XVI) eingesetzt; die so gewonnenen Werte für α/ε sind in Fig. 6 und Tab. 15 angegeben.[1])

Tabelle 15.

Abhängigkeit α/ε vom Druck.

Druck in mm ↓	Elektrodenabstand in cm			
	1,3	1,0	0,5	0,3
700	4004	4347	5199	6464
650	3797	4220	5002	6417
600	3625	3988	4854	6321
550	3400	3735	4740	6168
500	3271	3545	4690	6157
450	3055	3397	4658	6276
400	2977	3376	4707	6292
350	2787	3218	4559	6381
300	2693	3091	4510	6755
250	2598	3025	4559	
200	2606	3081	4789	

Die auch hier wieder hervortretende Abhängigkeit von α/ε vom Elektrodenabstand läßt sich in folgender Weise erklären.

Die elektrischen Ladungen, die der Sättigungsstrom wegführt, verschwinden in dreifacher Weise: durch Wiedervereinigung $\left(\alpha \int_0^l N^2 dx\right)$, durch den kleinen Strom (c) und durch die Adsorption an den Elektroden (D). Für einen sehr schwachen Strom (c) gelten die Gleichungen:

$$C = \alpha\varepsilon \int_0^l N^2 dx + c + D,$$

$$c = \varepsilon N (U + V) F.$$

Aus der Formel (XVI) wird jetzt:

$$\text{(XVI'')} \qquad \frac{\alpha}{\varepsilon} = \frac{(C - c - D)(U + V)^2 \nu^2 F^2}{c^2 l}.$$

1) Die Werte für $(U + V)p$ sind aus „Die Elektrizität in Gasen" von J. Stark p. 261.

Eine einfache Rechnung zeigt folgendes: Wenn wir in die Formel (XVII′) für D folgende Werte setzen:

$D = 45$	elektrostatische	Einheiten	bei	$l = 0{,}8$ cm
43,2	„	„	„	$l = 0{,}5$ „
28,2	„	„	„	$l = 1{,}0$ „

so ergibt sich bei 700 mm Druck für alle Elektrodenabstände (0,3, 0,5, 1,0, 1,3) derselbe Wert $\alpha/\varepsilon = 4000$. Für den Fall $l = 1{,}0$ cm werden danach in einer Sekunde $C = 11{,}87.10^{-8}$ Amp. oder 356 elektrostatische Einheiten in 313 ccm entstehen und 28,2 Einheiten von den Elektroden adsorbiert.

Daraus, daß die Kurven für 0,3 und 0,5 cm sich voneinander sehr bedeutend unterscheiden und die für 1,0 und 1,3 cm ziemlich nahe liegen, scheint zu folgen, daß bei der Vergrößerung des Elektrodenabstandes die durch Adsorption beeinflußten Kurven schnell nach den von diesem Einfluß freien konvergieren, und daß die Kurve für $l = 1{,}3$ cm die Abhängigkeit des Koeffizienten α/ε vom Druck nahezu wiedergibt. Man kann versuchen, zu den unbeeinflußten Kurven auf dem Wege einer graphischen Extrapolation zu kommen; man muß zu diesem Zwecke die Kurven konstruieren, die bei konstantem Drucke die zusammengehörenden Werte des Elektrodenabstandes und der Werte α/ε darstellen. Diese Kurven sind in Fig. 7 gezeichnet. Ihre Verlängerung gibt dann die Werte von α/ε für unendlich großen Elektrodenabstand.

§ 13. Die Resultate der Beobachtungen und ihre Vergleichung mit denen früherer Versuche.

Die Figg. 6 und 7 geben die Abhängigkeit des Koeffizienten α/ε vom Druck und Elektrodenabstand wieder.

Aus der Kurve für 1,3 cm (Fig. 6), die die Abhängigkeit α/ε vom Druck darstellt, ergibt sich, daß α/ε für 760 mm Druck gleich 4320 ist und bei der Erniedrigung des Druckes auf 100 mm um 380 (etwa um 10 Proz.) im Bereiche 700 bis 375 mm, und um 200 im Bereiche 375 bis 250 mm sinkt. Da bei Vergrößerung des Elektrodenabstandes der absolute Wert für α/ε sinkt und das Gefälle $(d\alpha/dp)$ wächst, so ist anzunehmen, daß der wirkliche Wert für 760 mm etwas unter 4320 (die graphische Extrapolation gibt 4200) ist, und das Gefälle $(d\alpha/dp)$ bei der Erniedrigung des Druckes etwas über 380; das wider-

spricht nicht den Resultaten von Langevin, wie aus der Tab. 16 ersichtlich ist.

Tabelle 16.

Beobachter		$\frac{\alpha}{\varepsilon}$ für 760 mm	Gefälle $\frac{1}{\varepsilon}\frac{d\alpha}{dp}$ auf 100 mm zwischen 760 bis 375	Gefälle $\frac{1}{\varepsilon}\frac{d\alpha}{dp}$ auf 100 mm zwischen 375 bis 250
Langevin		3200	462	375
Retschinsky	beobachtet für $l = 1{,}3$ cm	4320	380	200
	extrapoliert für $l =$ groß	4200	414	—

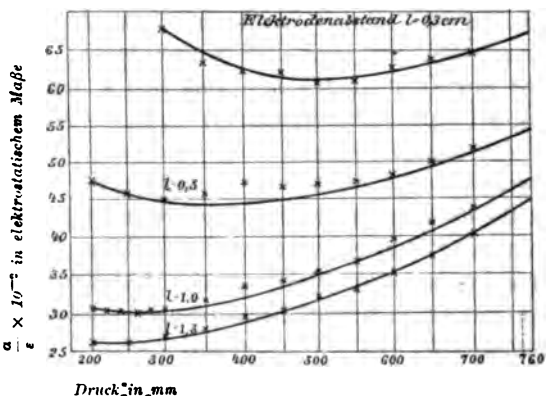


Fig. 6.

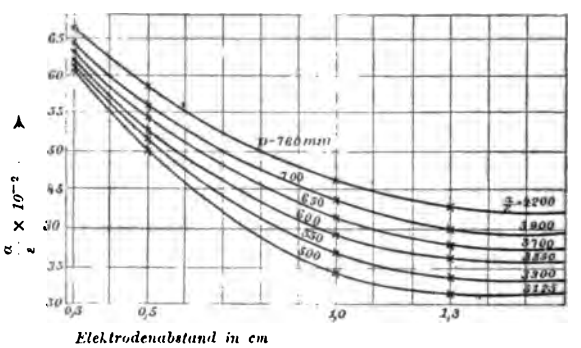


Fig. 7.

McClung[1]) hat für α/ε den Wert (aus der Formel (VI) berechnet) 3384 bekommen, der mit dem Druck sich nicht änderte. Der Apparat von McClung besteht aus elf parallelen Elektroden, deren äußerste im Abstande von 20 cm sich befinden; bei solcher Anordnung ist wahrscheinlich, daß die Adsorption auf seine Messungen einen merklichen Einfluß übte; es ist also N_0^2 zu klein genommen und α zu groß; da der bei Erniedrigung des Druckes durch Adsorption bedingte Fehler wächst, so kann es kommen, daß die Abnahme des Wertes von α/ε mit dem Drucke durch das Wachsen des Fehlers kompensiert wird; der Fehler hat, wie aus der Formel (VI) folgt, den dazu erforderlichen Sinn.

Walker[2]) hat nach den experimentell ermittelten Werten von McClung α/ε nach Formeln berechnet, die sich als Spezialisierung der Formel (V) darstellen. Zwar erweisen die Zahlen, nach drei verschiedenen Formeln ausgerechnet, keine Übereinstimmung miteinander, doch zeigen die Werte jeder Formel für sich genommen deutlich, daß α/ε bei Erniedrigung des Druckes abnimmt. McClung[3]) selbst mißt den von Walker berechneten Werten keine Bedeutung bei, da seine Versuchsanordnung nicht geeignet war, absolute Werte zu erhalten; die Messungen waren nur dafür bestimmt, die Gültigkeit der Gleichung (V) zu prüfen. Dazu brauchte er nur relative Werte.

Resultate.

I. Der Koeffizient der Wiedervereinigung (Molisierungskoeffizient) kann nach der Rieckeschen Methode des nahezu gesättigten Stromes und nach der Methode der kleinen Stromstärke bestimmt werden. Nach der Rieckeschen Methode ergibt sich in Luft von atmosphärischem Druck (745—754) der Mittelwert $\alpha/\varepsilon = 4090$; nach der Methode der kleinen Ströme von Stark $\alpha/\varepsilon = 4200$ (Druck 760 mm).

II. Bei kleinem Elektrodenabstand darf neben der Wiedervereinigung der Ionen ihre Adsorption an den Elektrodenoberflächen nicht vernachlässigt werden.

---

1) McClung, Phil. Mag. **3.** p. 283. 1902.
2) G. W. Walker, Phil. Mag. **44.** p. 206. 1904.
3) McClung, Phil. Mag. **44.** p. 211. 1904.

III. Der Koeffizient α/ε nimmt ab mit sinkendem Druck in dem Bereiche 760 bis 200 mm im Mittel um 300 auf 100 mm.

Ich erfülle eine Pflicht, wenn ich zum Schlusse Hrn. Prof. Riecke meinen herzlichen Dank für die Anregung und Förderung ausspreche, die er mir stets hat zuteil werden lassen; auch Hrn. Dr. J. Stark bin ich zu Dankbarkeit verpflichtet für Anregung und Unterstützung während meiner Arbeit.

(Eingegangen 6. Juni 1905.)

5. *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen;* *von A. Einstein.*

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß nach der molekularkinetischen Theorie der Wärme in Flüssigkeiten suspendierte Körper von mikroskopisch sichtbarer Größe infolge der Molekularbewegung der Wärme Bewegungen von solcher Größe ausführen müssen, daß diese Bewegungen leicht mit dem Mikroskop nachgewiesen werden können. Es ist möglich, daß die hier zu behandelnden Bewegungen mit der sogenannten „Brownschen Molekularbewegung" identisch sind; die mir erreichbaren Angaben über letztere sind jedoch so ungenau, daß ich mir hierüber kein Urteil bilden konnte.

Wenn sich die hier zu behandelnde Bewegung samt den für sie zu erwartenden Gesetzmäßigkeiten wirklich beobachten läßt, so ist die klassische Thermodynamik schon für mikroskopisch unterscheidbare Räume nicht mehr als genau gültig anzusehen und es ist dann eine exakte Bestimmung der wahren Atomgröße möglich. Erwiese sich umgekehrt die Voraussage dieser Bewegung als unzutreffend, so wäre damit ein schwerwiegendes Argument gegen die molekularkinetische Auffassung der Wärme gegeben.

§ 1. Über den suspendierten Teilchen zuzuschreibenden osmotischen Druck.

Im Teilvolumen V^* einer Flüssigkeit vom Gesamtvolumen V seien z-Gramm-Moleküle eines Nichtelektrolyten gelöst. Ist das Volumen V^* durch eine für das Lösungsmittel, nicht aber für die gelöste Substanz durchlässige Wand vom reinen Lösungs-

mittel getrennt, so wirkt auf diese Wand der sogenannte osmotische Druck, welcher bei genügend großen Werten von V^*/z der Gleichung genügt:

$$p\,V^* = R\,T\,z\,.$$

Sind hingegen statt der gelösten Substanz in dem Teilvolumen V^* der Flüssigkeit kleine suspendierte Körper vorhanden, welche ebenfalls nicht durch die für das Lösungsmittel durchlässige Wand hindurchtreten können, so hat man nach der klassischen Theorie der Thermodynamik — wenigstens bei Vernachlässigung der uns hier nicht interessierenden Schwerkraft — nicht zu erwarten, daß auf die Wand eine Kraft wirke; denn die „freie Energie" des Systems scheint nach der üblichen Auffassung nicht von der Lage der Wand und der suspendierten Körper abzuhängen, sondern nur von den Gesamtmassen und Qualitäten der suspendierten Substanz, der Flüssigkeit und der Wand, sowie von Druck und Temperatur. Es kämen allerdings für die Berechnung der freien Energie noch Energie und Entropie der Grenzflächen in Betracht (Kapillarkräfte); hiervon können wir jedoch absehen, indem bei den ins Auge zu fassenden Lagenänderungen der Wand und der suspendierten Körper Änderungen der Größe und Beschaffenheit der Berührungsflächen nicht eintreten mögen.

Vom Standpunkte der molekularkinetischen Wärmetheorie aus kommt man aber zu einer anderen Auffassung. Nach dieser Theorie unterscheidet sich eingelöstes Molekül von einem suspendierten Körper *lediglich* durch die Größe, und man sieht nicht ein, warum einer Anzahl suspendierter Körper nicht derselbe osmotische Druck entsprechen sollte, wie der nämlichen Anzahl gelöster Moleküle. Man wird anzunehmen haben, daß die suspendierten Körper infolge der Molekularbewegung der Flüssigkeit eine wenn auch sehr langsame ungeordnete Bewegung in der Flüssigkeit ausführen; werden sie durch die Wand verhindert, das Volumen V^* zu verlassen, so werden sie auf die Wand Kräfte ausüben, ebenso wie gelöste Moleküle. Sind also n suspendierte Körper im Volumen V^*, also $n/V^* = \nu$ in der Volumeneinheit vorhanden, und sind benachbarte unter ihnen genügend weit voneinander entfernt, so wird ihnen ein osmotischer Druck p entsprechen von der Größe:

$$p = \frac{RT}{V^*}\frac{n}{N} = \frac{RT}{N}\cdot\nu,$$

wobei N die Anzahl der in einem Gramm-Molekül enthaltenen wirklichen Moleküle bedeutet. Im nächsten Paragraph soll gezeigt werden, daß die molekularkinetische Theorie der Wärme wirklich zu dieser erweiterten Auffassung des osmotischen Druckes führt.

§ 2. Der osmotische Druck vom Standpunkte der molekularkinetischen Theorie der Wärme.[1])

Sind $p_1\, p_2 \ldots p_l$ Zustandsvariable eines physikalischen Systems, welche den momentanen Zustand desselben vollkommen bestimmen (z. B. die Koordinaten und Geschwindigkeitskomponenten aller Atome des Systems) und ist das vollständige System der Veränderungsgleichungen dieser Zustandsvariabeln von der Form

$$\frac{\partial p_\nu}{\partial t} = \varphi_\nu(p_1 \ldots p_l)(\nu = 1, 2 \ldots l)$$

gegeben, wobei $\sum \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial p_\nu} = 0$, so ist die Entropie des Systems durch den Ausdruck gegeben:

$$S = \frac{\bar{E}}{T} + 2\varkappa \lg \int e^{-\frac{E}{2\varkappa T}} dp_1 \ldots dp_l.$$

Hierbei bedeutet T die absolute Temperatur, $\bar{E}$ die Energie des Systems, E die Energie als Funktion der p_ν. Das Integral ist über alle mit den Bedingungen des Problems vereinbaren Wertekombinationen der p_ν zu erstrecken. $\varkappa$ ist mit der oben erwähnten Konstanten N durch die Relation $2\varkappa N = R$ verbunden. Für die freie Energie F erhalten wir daher:

$$F = -\frac{R}{N} T \lg \int e^{-\frac{EN}{RT}} dp_1 \ldots dp_l = -\frac{RT}{N} \lg B.$$

---

1) In diesem Paragraph sind die Arbeiten des Verfassers über die Grundlagen der Thermodynamik als bekannt vorausgesetzt (vgl. Ann. d. Phys. **9.** p. 417. 1902; **11.** p. 170. 1903). Für das Verständnis der Resultate der vorliegenden Arbeit ist die Kenntnis jener Arbeiten sowie dieses Paragraphen der vorliegenden Arbeit entbehrlich.

Wir denken uns nun eine in dem Volumen V eingeschlossene Flüssigkeit; in dem Teilvolumen V^* von V mögen sich n gelöste Moleküle bez. suspendierte Körper befinden, welche im Volumen V^* durch eine semipermeabele Wand festgehalten seien; es werden hierdurch die Integrationsgrenzen des in den Ausdrücken für S und F auftretenden Integrales B beeinflußt. Das Gesamtvolumen der gelösten Moleküle bez. suspendierten Körper sei klein gegen V^*. Dies System werde im Sinne der erwähnten Theorie durch die Zustandsvariabeln $p_1 \ldots p_l$ vollständig dargestellt.

Wäre nun auch das molekulare Bild bis in alle Einzelheiten festgelegt, so böte doch die Ausrechnung des Integrales B solche Schwierigkeiten, daß an eine exakte Berechnung von F kaum gedacht werden könnte. Wir brauchen jedoch hier nur zu wissen, wie F von der Größe des Volumens V^* abhängt, in welchem alle gelösten Moleküle bez. suspendierten Körper (im folgenden kurz „Teilchen" genannt) enthalten sind.

Wir nennen x_1, y_1, z_1 die rechtwinkligen Koordinaten des Schwerpunktes des ersten Teilchens, x_2, y_2, z_2 die des zweiten etc., x_n, y_n, z_n die des letzten Teilchens und geben für die Schwerpunkte der Teilchen die unendlich kleinen parallelepipedförmigen Gebiete $dx_1\, dy_1\, dz_1$, $dx_2\, dy_2\, dz_2 \ldots dx_n\, dy_n\, dz_n$, welche alle in V^* gelegen seien. Gesucht sei der Wert des im Ausdruck für F auftretenden Integrales mit der Beschränkung, daß die Teilchenschwerpunkte in den ihnen soeben zugewiesenen Gebieten liegen. Dies Integral läßt sich jedenfalls auf die Form

$$dB = dx_1\, dy_1 \ldots dz_n . J$$

bringen, wobei J von $dx_1\, dy_1$ etc., sowie von V^*, d. h. von der Lage der semipermeabeln Wand, unabhängig ist. J ist aber auch unabhängig von der speziellen Wahl *der Lagen* der Schwerpunktsgebiete und von dem Werte von V^*, wie sogleich gezeigt werden soll. Sei nämlich ein zweites System von unendlich kleinen Gebieten für die Teilchenschwerpunkte gegeben und bezeichnet durch $dx'_1\, dy'_1\, dz'_2$, $dx'_2\, dy'_2\, dz'_2 \ldots dx'_n\, dy'_n\, dz'_n$, welche Gebiete sich von den ursprünglich gegebenen nur durch ihre Lage, nicht aber durch ihre Größe unterscheiden mögen und ebenfalls alle in V^* enthalten seien, so gilt analog:

$$dB' = dx'_1\, dy'_1 \ldots dz'_n . J',$$

wobei

$$dx_1\, dy_1 \ldots dz_n = dx'_1\, dy'_1 \ldots dz'_n.$$

Es ist also:

$$\frac{dB}{dB'} = \frac{J}{J'}.$$

Aus der in den zitierten Arbeiten gegebenen molekularen Theorie der Wärme läßt sich aber leicht folgern[1]), daß dB/B bez. dB'/B gleich ist der Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich in einem beliebig herausgegriffenen Zeitpunkte die Teilchenschwerpunkte in den Gebieten $(dx_1 \ldots dz_n)$ bez. in den Gebieten $(dx'_1 \ldots dz'_n)$ befinden. Sind nun die Bewegungen der einzelnen Teilchen (mit genügender Annäherung) voneinander unabhängig, ist die Flüssigkeit homogen und wirken auf die Teilchen keine Kräfte, so müssen bei gleicher Größe der Gebiete die den beiden Gebietssystemen zukommenden Wahrscheinlichkeiten einander gleich sein, so daß gilt:

$$\frac{dB}{B} = \frac{dB'}{B}.$$

Aus dieser und aus der zuletzt gefundenen Gleichung folgt aber

$$J = J'.$$

Es ist somit erwiesen, daß J weder von V^* noch von $x_1, y_1 \ldots z_n$ abhängig ist. Durch Integration erhält man

$$B = \int J\, dx_1 \ldots dz_n = J\, V^{*n}$$

und daraus

$$F = -\frac{RT}{N}\{\lg J + n \lg V^*\}$$

und

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V^*} = \frac{RT}{V^*}\frac{n}{N} = \frac{RT}{N}\nu.$$

Durch diese Betrachtung ist gezeigt, daß die Existenz des osmotischen Druckes eine Konsequenz der molekularkinetischen Theorie der Wärme ist, und daß nach dieser Theorie gelöste Moleküle und suspendierte Körper von gleicher Anzahl sich in bezug auf osmotischen Druck bei großer Verdünnung vollkommen gleich verhalten.

---

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 11. p. 170. 1903.

§ 3. Theorie der Diffusion kleiner suspendierter Kugeln.

In einer Flüssigkeit seien suspendierte Teilchen regellos verteilt. Wir wollen den dynamischen Gleichgewichtszustand derselben untersuchen unter der Voraussetzung, daß auf die einzelnen Teilchen eine Kraft K wirkt, welche vom Orte, nicht aber von der Zeit abhängt. Der Einfachheit halber werde angenommen, daß die Kraft überall die Richtung der X-Achse habe.

Es sei v die Anzahl der suspendierten Teilchen pro Volumeneinheit, so ist im Falle des thermodynamischen Gleichgewichtes v eine solche Funktion von x, daß für eine beliebige virtuelle Verrückung δx der suspendierten Substanz die Variation der freien Energie verschwindet. Man hat also:

$$\delta F = \delta E - T\delta S = 0.$$

Es werde angenommen, daß die Flüssigkeit senkrecht zur X-Achse den Querschnitt 1 habe und durch die Ebenen $x = 0$ und $x = l$ begrenzt sei. Man hat dann:

$$\delta E = -\int_0^l K v \delta x \, dx$$

und

$$\delta S = \int_0^l R \frac{v}{N} \frac{\partial \delta x}{\partial x} dx = -\frac{R}{N} \int_0^l \frac{\partial v}{\partial x} \delta x \, dx.$$

Die gesuchte Gleichgewichtsbedingung ist also:

$$-Kv + \frac{RT}{N} \frac{\partial v}{\partial x} = 0 \tag{1}$$

oder

$$Kv - \frac{\partial p}{\partial x} = 0.$$

Die letzte Gleichung sagt aus, daß der Kraft K durch osmotische Druckkräfte das Gleichgewicht geleistet wird.

Die Gleichung (1) benutzen wir, um den Diffusionskoeffizienten der suspendierten Substanz zu ermitteln. Wir können den eben betrachteten dynamischen Gleichgewichtszustand als

lie Superposition zweier in umgekehrtem Sinne verlaufender Prozesse auffassen, nämlich

1. einer Bewegung der suspendierten Substanz unter der Wirkung der auf jedes einzelne suspendierte Teilchen wirkenden Kraft K,

2. eines Diffusionsvorganges, welcher als Folge der ungeordneten Bewegungen der Teilchen infolge der Molekularbewegung der Wärme aufzufassen ist.

Haben die suspendierten Teilchen Kugelform (Kugelradius P) und besitzt die Flüssigkeit den Reibungskoeffizienten k, so erteilt die Kraft K dem einzelnen Teilchen die Geschwindigkeit [1])

$$\frac{K}{6\pi k P},$$

und es treten durch die Querschnittseinheit pro Zeiteinheit

$$\frac{\nu K}{6\pi k P}$$

Teilchen hindurch.

Bezeichnet ferner D den Diffusionskoeffizienten der suspendierten Substanz und μ die Masse eines Teilchens, so treten pro Zeiteinheit infolge der Diffusion

$$-D\frac{\partial(\mu\nu)}{\partial x}\ \text{Gramm}$$

oder

$$-D\frac{\partial\nu}{\partial x}$$

Teilchen durch die Querschnittseinheit. Da dynamisches Gleichgewicht herrschen soll, so muß sein:

(2) $$\frac{\nu K}{6\pi k P}-D\frac{\partial\nu}{\partial x}=0.$$

Aus den beiden für das dynamische Gleichgewicht gefundenen Bedingungen (1) und (2) kann man den Diffusionskoeffizienten berechnen. Man erhält:

$$D=\frac{RT}{N}\frac{1}{6\pi k P}.$$

Der Diffusionskoeffizient der suspendierten Substanz hängt also

1) Vgl. z. B. G. Kirchhoff, Vorlesungen über Mechanik, 26. Vorlesung § 4.

außer von universellen Konstanten und der absoluten Temperatur nur vom Reibungskoeffizienten der Flüssigkeit und von der Größe der suspendierten Teilchen ab.

§ 4. Über die ungeordnete Bewegung von in einer Flüssigkeit suspendierten Teilchen und deren Beziehung zur Diffusion.

Wir gehen nun dazu über, die ungeordneten Bewegungen genauer zu untersuchen, welche, von der Molekularbewegung der Wärme hervorgerufen, Anlaß zu der im letzten Paragraphen untersuchten Diffusion geben.

Es muß offenbar angenommen werden, daß jedes einzelne Teilchen eine Bewegung ausführe, welche unabhängig ist von der Bewegung aller anderen Teilchen; es werden auch die Bewegungen eines und desselben Teilchens in verschiedenen Zeitintervallen als voneinander unabhängige Vorgänge aufzufassen sein, solange wir diese Zeitintervalle nicht zu klein gewählt denken.

Wir führen ein Zeitintervall τ in die Betrachtung ein, welches sehr klein sei gegen die beobachtbaren Zeitintervalle, aber doch so groß, daß die in zwei aufeinanderfolgenden Zeitintervallen τ von einem Teilchen ausgeführten Bewegungen als voneinander unabhängige Ereignisse aufzufassen sind.

Seien nun in einer Flüssigkeit im ganzen n suspendierte Teilchen vorhanden. In einem Zeitintervall τ werden sich die X-Koordinaten der einzelnen Teilchen um Δ vergrößern, wobei Δ für jedes Teilchen einen anderen (positiven oder negativen) Wert hat. Es wird für Δ ein gewisses Häufigkeitsgesetz gelten; die Anzahl dn der Teilchen, welche in dem Zeitintervall τ eine Verschiebung erfahren, welche zwischen Δ und $\Delta + d\Delta$ liegt, wird durch eine Gleichung von der Form

$$dn = n\varphi(\Delta)d\Delta$$

ausdrückbar sein, wobei

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta)d\Delta = 1$$

und φ nur für sehr kleine Werte von Δ von Null verschieden ist und die Bedingung

$$\varphi(\Delta) = \varphi(-\Delta)$$

erfüllt.

Wir untersuchen nun, wie der Diffusionskoeffizient von φ abhängt, wobei wir uns wieder auf den Fall beschränken, daß die Anzahl ν der Teilchen pro Volumeneinheit nur von x und t abhängt.

Es sei $\nu = f(x, t)$ die Anzahl der Teilchen pro Volumeneinheit, wir berechnen die Verteilung der Teilchen zur Zeit $t + \tau$ aus deren Verteilung zur Zeit t. Aus der Definition der Funktion $\varphi(\Delta)$ ergibt sich leicht die Anzahl der Teilchen, welche sich zur Zeit $t + \tau$ zwischen zwei zur X-Achse senkrechten Ebenen mit den Abszissen x und $x + dx$ befinden. Man erhält:

$$f(x, t + \tau)\, dx = dx \cdot \int_{\Delta=-\infty}^{\Delta=+\infty} f(x + \Delta)\, \varphi(\Delta)\, d\Delta .$$

Nun können wir aber, da τ sehr klein ist, setzen:

$$f(x, t + \tau) = f(x, t) + \tau \frac{\partial f}{\partial t} .$$

Ferner entwickeln wir $f(x + \Delta, t)$ nach Potenzen von Δ:

$$f(x + \Delta, t) = f(x, t) + \Delta \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} + \frac{\Delta^2}{2!} \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} \cdots \text{in inf.}$$

Diese Entwicklung können wir unter dem Integral vornehmen, da zu letzterem nur sehr kleine Werte von Δ etwas beitragen. Wir erhalten:

$$f + \frac{\partial f}{\partial t} \cdot \tau = f \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta)\, d\Delta + \frac{\partial f}{\partial x} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta\, \varphi(\Delta)\, d\Delta + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2}\, \varphi(\Delta)\, d\Delta \cdots$$

Auf der rechten Seite verschwindet wegen $\varphi(x) = \varphi(-x)$ das zweite, vierte etc. Glied, während von dem ersten, dritten, fünften etc. Gliede jedes folgende gegen das vorhergehende sehr klein ist. Wir erhalten aus dieser Gleichung, indem wir berücksichtigen, daß

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta)\, d\Delta = 1,$$

und indem wir

$$\frac{1}{\tau}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\Delta^2}{2}\varphi(\Delta)\,d\Delta = D$$

setzen und nur das erste und dritte Glied der rechten Seite berücksichtigen:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}. \tag{1}$$

Dies ist die bekannte Differentialgleichung der Diffusion, und man erkennt, daß D der Diffusionskoeffizient ist.

An diese Entwicklung läßt sich noch eine wichtige Überlegung anknüpfen. Wir haben angenommen, daß die einzelnen Teilchen alle auf dasselbe Koordinatensystem bezogen seien. Dies ist jedoch nicht nötig, da die Bewegungen der einzelnen Teilchen voneinander unabhängig sind. Wir wollen nun die Bewegung jedes Teilchens auf ein Koordinatensystem beziehen, dessen Ursprung mit der Lage des Schwerpunktes des betreffenden Teilchens zur Zeit $t = 0$ zusammenfällt, mit dem Unterschiede, daß jetzt $f(x,t)\,dx$ die Anzahl der Teilchen bedeutet, deren X-Koordinaten von der Zeit $t = 0$ bis zur Zeit $t = t$ um eine Größe *gewachsen* ist, welche zwischen x und $x + dx$ liegt. Auch in diesem Falle ändert sich also die Funktion f gemäß Gleichung (1). Ferner muß offenbar für $x \gtrless 0$ und $t = 0$

$$f(x,t) = 0 \quad \text{und} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} f(x,t)\,dx = n$$

sein. Das Problem, welches mit dem Problem der Diffusion von einem Punkte aus (unter Vernachlässigung der Wechselwirkung der diffundierenden Teilchen) übereinstimmt, ist nun mathematisch vollkommen bestimmt; seine Lösung ist:

$$f(x,t) = \frac{n}{\sqrt{4\pi D}}\frac{e^{-\frac{x^2}{4Dt}}}{\sqrt{t}}.$$

Die Häufigkeitsverteilung der in einer beliebigen Zeit t erfolgten Lagenänderungen ist also dieselbe wie die der zu-

fälligen Fehler, was zu vermuten war. Von Bedeutung aber ist, wie die Konstante im Exponenten mit dem Diffusionskoeffizienten zusammenhängt. Wir berechnen nun mit Hilfe dieser Gleichung die Verrückung λ_x in Richtung der X-Achse, welche ein Teilchen im Mittel erfährt, oder — genauer ausgedrückt — die Wurzel aus dem arithmetischen Mittel der Quadrate der Verrückungen in Richtung der X-Achse; es ist:

$$\lambda_x = \sqrt{\bar{x}^2} = \sqrt{2\,D\,t}.$$

Die mittlere Verschiebung ist also proportional der Quadratwurzel aus der Zeit. Man kann leicht zeigen, daß die Wurzel aus dem Mittelwert der Quadrate der *Gesamtverschiebungen* der Teilchen den Wert $\lambda_x\sqrt{3}$ besitzt.

§ 5. Formel für die mittlere Verschiebung suspendierter Teilchen. Eine neue Methode zur Bestimmung der wahren Größe der Atome.

In § 3 haben wir für den Diffusionskoeffizienten D eines in einer Flüssigkeit in Form von kleinen Kugeln vom Radius P suspendierten Stoffes den Wert gefunden:

$$D = \frac{RT}{N}\,\frac{1}{6\pi k P}.$$

Ferner fanden wir in § 4 für den Mittelwert der Verschiebungen der Teilchen in Richtung der X-Achse in der Zeit t:

$$\lambda_x = \sqrt{2\,D\,t}.$$

Durch Eliminieren von D erhalten wir:

$$\lambda_x = \sqrt{t}\cdot\sqrt{\frac{RT}{N}\,\frac{1}{3\pi k P}}.$$

Diese Gleichung läßt erkennen, wie λ_x von T, k und P abhängen muß.

Wir wollen berechnen, wie groß λ_x für eine Sekunde ist, wenn N gemäß den Resultaten der kinetischen Gastheorie 6.10^{23} gesetzt wird; es sei als Flüssigkeit Wasser von 17° C. gewählt ($k = 1{,}35.10^{-2}$) und der Teilchendurchmesser sei 0,001 mm. Man erhält:

$$\lambda_x = 8.10^{-5}\,\text{cm} = 0{,}8\ \text{Mikron}.$$

Die mittlere Verschiebung in 1 Min. wäre also ca. 6 Mikron.

Umgekehrt läßt sich die gefundene Beziehung zur Bestimmung von N benutzen. Man erhält:

$$N = \frac{t}{\lambda_x^2} \cdot \frac{RT}{3\pi k P}.$$

Möge es bald einem Forscher gelingen, die hier aufgeworfene, für die Theorie der Wärme wichtige Frage zu entscheiden!

Bern, Mai 1905.

(Eingegangen 11. Mai 1905.)

6. *Über das Röntgensche Absorptionsgesetz und seine Erklärung; von B. Walter.*[1])

In seiner dritten Mitteilung über die *X*-Strahlen hat Röntgen durch photometrische Messungen nachgewiesen, daß eine Röntgenstrahlung, die durch eine bestimmte Schicht Aluminium, Glas oder Stanniol hindurchgegangen ist, von einer zweiten, ebenso dicken Schicht desselben Stoffs zu einem erheblich größeren Bruchteile hindurchgelassen wird, als von der ersten. Mit anderen Worten heißt dies, daß die Strahlung nach dem Verlassen der ersten Schicht für den betreffenden Stoff ein erheblich größeres Durchdringungsvermögen erworben hat oder auch — wie wir heute gewöhnlich sagen — für ihn erheblich *härter* geworden ist als vorher.

Diese Tatsache will ich als das *Röntgensche Absorptionsgesetz* bezeichnen.

An derselben Stelle hat Röntgen dann auch für dieses eigenartige Verhalten seiner Strahlen eine *Erklärung* gegeben, die auch bisher allgemein als richtig angenommen wurde, und die im wesentlichen darauf hinausläuft, daß die Strahlung einer jeden Röhre aus *einem Gemisch von Strahlen verschiedener Härte* besteht. Diese Erklärung hat ja auch tatsächlich etwas unmittelbar Einleuchtendes, da die weicheren, d. h. weniger durchdringungsfähigen Teile eines solchen Strahlengemisches beim Durchgang durch irgend einen Körper natürlich relativ mehr abgeschwächt werden müssen als die härteren, so daß mithin in dem Gemisch *nach* dem Durchgang ein größerer Prozentsatz von harten Strahlen vorhanden sein muß als *vorher*.

Wenn nun aber diese Erklärung richtig sein soll, so muß die darin enthaltene Tatsache natürlich für *jeden beliebigen* Stoff gelten; und es ergibt sich denn auch aus der genannten Abhandlung Röntgens, daß derselbe an der Allgemeingültigkeit seines obengenannten Gesetzes nicht gezweifelt hat.

1) Etwas veränderter Abdruck aus den „Fortschritten auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen“ 8. p. 297. 1904/1905.

Versucht man nun aber, dasselbe in möglichst einfacher und direkter Weise dadurch zu demonstrieren, daß man die Härte der Strahlung irgend einer Röhre mit einer Härteskala nach dem Benoistschen System *einmal direkt und einmal nach dem Durchdringen eines beliebigen Stoffs* bestimmt, so wird man zwar für die meisten Metalle, wie Aluminium, Eisen, Kupfer, Zink, Platin, Blei etc. tatsächlich auch auf diese Weise eine unmittelbare Bestätigung jenes Gesetzes finden. Hält man dagegen bei diesen Versuchen ein Stück *Silberblech* vor die Skala, so zeigt sich die Feldnummer in derselben nicht — wie bei den soeben genannten Metallen — *erhöht*, sondern vielmehr *erniedrigt;* und in ähnlicher, wenn auch weniger ausgesprochener Weise wirken hierbei auch Bleche aus Palladium, Kadmium, Zinn und Antimon, Metalle, die übrigens hinsichtlich ihres Atomgewichtes dem Silber nahe stehen.

Alle diese Tatsachen lassen sich ferner nicht bloß *subjektiv* auf dem Leuchtschirm der in Rede stehenden Härteskala beobachten, sondern auch *objektiv* mit Hilfe der photographischen Platte nachweisen, wie hier durch die nachstehend in verkleinerter Form abgebildeten drei Aufnahmen, Figg. 1, 2 und 3, einer Härteskala nach dem Benoist-Walterschen System (B.-W.-Skala) dargetan werden mag.[1]) Von diesen Figuren ist zunächst die erste in der Weise gewonnen, daß bei ihr *nur* die B.-W.-Skala

1) Das mittlere Feld dieser Skala besteht — wie in der ursprünglichen Benoistschen Skala (B.-Skala) — aus einem 0,11 mm dicken Silberblech, die Zahl der äußeren Felder dagegen, die bei der letzteren 12 beträgt, ist in der ersteren auf 6 reduziert; und ferner sind die Aluminiumdicken in der ersteren nicht wie in der letzteren nach einer arithmetischen Reihe *erster*, sondern nach einer solchen *zweiter Ordnung* bemessen — nämlich statt 1, 2, 3, ... 12 mm in der B.-Skala hier der Reihe nach gleich 2,0, 2,4, 3,2, 4,4, 6,0 und 8,0 mm genommen. Durch diese Änderung wird nämlich für die verschiedenen in der Praxis letztere gebräuchlichen Röhrenhärten eine nahezu gleichmäßige Abstufung der Feldhelligkeiten der Skala erreicht, wie ja auch die Aufnahmen zeigen. Die Härte der Röhre wird in diesen Skalen bekanntlich durch die Nummer desjenigen Außenfeldes bezeichnet, welches mit dem Mittelfeld gleich hell erscheint; und zwar wird die Numerierung wie bei der Uhr von oben aus nach rechts herum gerechnet. Die Nummern der B.-Skala und der B.-W.-Skala lassen sich übrigens, da das Mittelfeld bei beiden identisch ist, unmittelbar aufeinander reduzieren. (Näheres vgl. Fortschritte a. d. G. d. R. 6. p. 71. 1902/03.)

auf die in lichtdichtes Papier eingeschlagene und auf einer Bleiunterlage liegende photographische Platte gelegt war, während bei der zweiten unmittelbar vor der Skala noch eine 6,0 mm dicke *Aluminiumschicht* und bei der dritten statt ihrer eine 0,11 mm dicke *Silberplatte* in den Gang der Strahlen eingeschaltet war. Die Härte der Röntgenröhre wurde bei allen drei Aufnahmen in gewöhnlicher Weise mit einer zweiten B.-W.-Skala fortwährend überwacht und durch passende Wahl der Belastung die ganze Zeit hindurch konstant gehalten. Sie war, wie ja auch aus der Fig. 1 hervorgeht, gleich 5 B.-W.; denn das Mittelfeld dieser Aufnahme erscheint gleich dunkel mit dem fünften Außenfelde der Skala. Demgegenüber zeigen nun aber die Figg. 2 und 3, daß die nach dieser Methode gemessene Härte derselben Strahlung einerseits nach dem Durchgange durch

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

eine 6 mm dicke Aluminiumschicht größer als 6 B.-W. und andererseits nach der Durchquerung eines 0,11 mm dicken Silberbleches gleich 4 B.-W. geworden ist.

Das Resultat der Fig. 2 ist nun auf Grund der Röntgenschen Erklärung seines Absorptionsgesetzes ohne weiteres verständlich; denn nach dieser muß eben die durch einen beliebigen Stoff hindurchgegangene Strahlung unter allen Umständen *härter* geworden sein. Um so mehr aber steht mit dieser Erklärung das Ergebnis der Aufnahme 3 im Widerspruch; denn hiernach sind ja die durch das Silber hindurchgegangenen Strahlen nicht *härter*, sondern *weicher* geworden.

Das Verhalten der Strahlen bei diesen Versuchen erinnert vielmehr so sehr an die in der Optik so bekannte Erscheinung der „selektiven" Absorption, daß es mit Rücksicht hierauf

sowie auf die von Benoist gefundene und in den Skalen seines Systems ja auch in so ausgesprochener Weise zum Ausdruck kommende Tatsache, daß das Silber die Strahlen einer harten Röhre verhältnismäßig stärker absorbiert als das Aluminium — daß es also mit Rücksicht auf diese Tatsachen im ersten Augenblicke das Einfachste zu sein scheint, das durch die Figg. 1—3 dieser Abhandlung nachgewiesene entgegengesetzte Verhalten des Silbers und des Aluminiums durch die Annahme zu erklären, daß das erstere Metall mehr von den *weichen*, das letztere dagegen mehr von den *harten* Strahlen des ursprünglichen, von der Röhre ausgehenden Strahlengemisches absorbiert. Bei näherer Überlegung findet man aber natürlich, daß die erstere dieser beiden Annahmen, nämlich die, daß das Silber die weichen Strahlen leichter hindurchlassen soll als die harten, offenbar in direktem Widerspruche mit der Röntgenschen Auffassung seines Absorptionsgesetzes steht.

Zur Aufklärung dieses Widerspruches erschien es mir nun zunächst von Wichtigkeit, dieses Gesetz selbst auch noch speciell für das *Silber* auf die Probe zu stellen, d. h. also nach der in der Einleitung erwähnten photometrischen Methode Röntgens festzustellen, ob auch beim Silber von den durch eine bestimmte Schicht hindurchgegangenen Strahlen in einer zweiten gleich dicken Schicht weniger absorbiert wird, als in der ersten. *Dies war denn nun tatsächlich der Fall*, und zwar wurde der Beweis hierfür einerseits — wie von Röntgen selbst — durch die Bestimmung der Zahlenwerte für die Durchlässigkeit der beiden Schichten und andererseits auch noch dadurch geführt, daß man zunächst unter Anwendung der *einen* Silberschicht das bedeckte und unbedeckte Feld des Leuchtschirmes durch entsprechende Verschiebung der beiden Röntgenröhren auf gleiche Helligkeit einstellte und dann eine mit der ersten gleich dicke Platte *vor oder hinter beide Felder zugleich* brachte. Es fand sich dann — wie beim Aluminium, Kupfer und Platin — so auch beim Silber und Zinn, daß dadurch das bis dahin unbedeckte Feld erheblich *dunkler* wurde als das andere; und dieselbe Erscheinung zeigte sich hierbei selbst dann, wenn das vor beide Felder geschaltete Metall ein anderes war als das bereits auf dem einen Felde befindliche, so daß sich also auf diese einfache Weise die Allgemeingültigkeit des Röntgen-

schen Absorptionsgesetzes sozusagen unmittelbar vor die Augen führen ließ.

Wenn nun aber auch so die Richtigkeit *dieses Gesetzes selbst* außer Frage gestellt sein dürfte, so kann dasselbe doch noch nicht für die *Röntgensche Erklärung* dieses Gesetzes gelten; vielmehr haben wir in dieser Beziehung das Resultat unserer obigen Auseinandersetzungen dahin zusammenzufassen, daß das abnorme Verhalten des Silbers und seiner Verwandten mit der Röntgenschen Auffassung selbst dann nicht in Einklang zu bringen ist, wenn man die oben erwähnte, von Benoist entdeckte Tatsache hinzuzieht, wonach die Metalle der Silbergruppe die Strahlen harter Röhren verhältnismäßig stärker absorbieren als die übrigen Metalle, und umgekehrt diejenigen weicher verhältnismäßig leichter hindurchlassen als diese. Denn, wenn danach auch sehr wohl zu verstehen ist, daß durch das bei der Aufnahme 3 vor die ganze Skala vorgeschaltete Silberblech ein größerer Prozentsatz an weichen Strahlen hindurchgegangen ist, als durch das bei der Aufnahme 2 vorgeschaltete Aluminium und daher die Strahlung im ersteren Falle weicher erscheinen muß als im letzteren, so ist deswegen doch immer noch nicht einzusehen, warum die durch das Silberblech gesiebten Strahlen sogar weicher geworden sind *als die ursprünglichen* (vgl. die beiden Figg. 3 und 1); vielmehr bleibt diese Tatsache nach wie vor ein Widerspruch mit der Röntgenschen Erklärung seines Absorptionsgesetzes.

Läßt uns demnach diejenige Auffassung, welche hierin über die Zusammensetzung und das Verhalten der *direkten*, von der Röhre ausgehenden Strahlung ausgesprochen ist, bei der hier zu erklärenden Erscheinung vollkommen im Stich, so scheint nun allerdings noch der Ausweg übrig zu bleiben, zu diesem Zwecke die *sekundären*, in den betreffenden Metallen selbst entstehenden Strahlungen heranzuziehen; und tatsächlich findet denn auch ein sehr wesentlicher Unterschied in dem Verhalten der Sekundärstrahlen der hier in Frage kommenden Metallgruppen statt, ein Unterschied, auf Grund dessen die in Rede stehende Anomalie sich sogar im ersten Augenblick in verhältnismäßig einfacher Weise aufzuklären scheint.

Dieser Unterschied besteht nämlich in dem *ganz außerordentlich verschiedenen Durchdringungsvermögen* der hier in

Frage kommenden Sekundärstrahlen, eine Tatsache, die man z. B. dadurch nachweisen kann, daß man — wie in der Fig. 4 angedeutet — das zu untersuchende Metall *M* unter einem Winkel von 45° in das durch ein passendes Diaphragma abgegrenzte direkte Strahlenbündel hält und ferner in etwa 15 cm Abstand davon — senkrecht zur Richtung der direkten Strahlen gemessen — die photographische Platte *P* anbringt, die natürlich gegen die Wirkung der direkten Strahlung und die der Glasstrahlung der Röhre *R* durch genügend starke Bleischirme geschützt werden muß. Zur Feststellung des Durchdringungsvermögens der Sekundärstrahlung von *M* legt man ferner auf *P* eine Härteskala nach Benoistschem System; und zwar habe ich bei meinen diesbezüglichen Versuchen eine B.-W.-Skala benutzt, zu deren sechs Aluminiumfeldern aus sogleich ersichtlichen Gründen noch zwei stärkere von bez. 10,4 und 13,2 mm Dicke hinzugefügt wurden, Zahlen, die sich ohne weiteres aus der Progression dieser Skala ergeben.

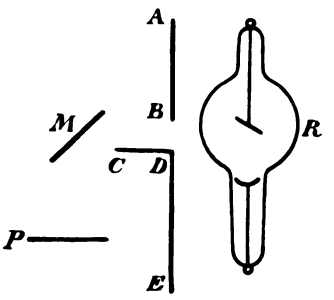


Fig. 4.

Benutzt man nun z. B. eine Röhre von der Härte 5 B.-W. und als Sekundärstrahlen lieferndes Metall *M* einerseits eine 0,11 mm dicke Silberplatte und andererseits eine 6,0 mm dicke Aluminiumschicht — Metalldicken, die ja für die Strahlen der genannten Röhre äquivalent sind —, so erhält man bei einem Abstande von etwa 15 cm zwischen *M* und der Strahlenquelle sowie zwischen *M* und *P* bei gehöriger Belastung der Röhre schon mit einer Expositionszeit von einigen Minuten ein genügend kräftiges Bild der auf *P* liegenden Skala; und findet dann das Resultat, daß die auf diese Weise bestimmte Härte der Sekundärstrahlen des *Aluminiums* gleich 7 B.-W., derjenigen des *Silbers* dagegen nur gleich 2 B.-W.(!) ist. Dasselbe Resultat ergibt sich auch, wenn man *M* — statt nach vorne — nach hinten über neigt, d. h. also, wenn man die Härte der das Blech *M* nach hintenzu verlassenden Sekundärstrahlen bestimmt; nur hat man in diesem Falle natürlich etwas länger zu exponieren.

Mit anderen Worten läßt sich dieses Resultat auch so ausdrücken, daß — *im Vergleich mit der direkten Strahlung — die Sekundärstrahlen des Aluminiums ganz außerordentlich viel leichter durch Aluminium und diejenigen des Silbers ganz außerordentlich viel leichter durch Silber hindurchgehen.*

Im ersten Augenblick scheint nun wie gesagt das hier beschriebene Resultat tatsächlich zu genügen, um die in den Figg. 2 und 3 zutage tretenden Gegensätze in der Härtebestimmung der durch das Aluminium bez. Silber hindurchgegangenen Strahlen zu erklären. Denn da in diesem Falle das Bild der Sekundärstrahlung des vorgeschalteten Metalles gewissermaßen einfach zu dem Bilde der direkten Strahlen, d. h. zu der Fig. 1 hinzuzufügen ist — wobei das letztere natürlich noch durch die vorgeschaltete Schicht um ein Erhebliches abgeschwächt zu denken ist —, so wird zunächst bei vorgeschaltetem Aluminium (Fig. 2) die Strahlung aus zwei Gründen härter erscheinen müssen als ohne dasselbe: einmal nämlich, weil die direkte Strahlung nach der Röntgenschen Auffassung seines Absorptionsgesetzes wirklich härter geworden ist und zweitens, weil auch die Sekundärstrahlung des vorgeschalteten Aluminiums eine so erheblich viel größere Härte hat als die direkte Strahlung. Bei vorgeschaltetem *Silber* andererseits (Fig. 3) ist die Härte der direkten Strahlung nach der Röntgenschen Auffassung zwar ebenfalls etwas härter geworden — wenn auch nicht soviel wie bei vorgeschaltetem Aluminium (Gesetz von Benoist) —; indessen wird diese Vermehrung der Härte hier vollständig dadurch verschleiert, daß die Härte der Sekundärstrahlung des vorgeschalteten Silberbleches so außerordentlich viel geringer ist, als die der direkten Strahlung, so daß also schließlich die Gesamthärte sozusagen das Mittel aus der der direkten Strahlen und der der Sekundärstrahlen wird. Nehmen wir also z. B. an, daß die Härte der ersteren beim Durchgang durch das vorgeschaltete Silberblech von 5 auf 6 gewachsen ist, so wird, da die Härte der Sekundärstrahlung jenes Bleches nach den oben beschriebenen Versuchen gleich 2 ist, dieses Mittel gleich 4, d. h. *um eine Nummer kleiner als die Härte der ursprünglichen Strahlung*; und dieses zeigt denn nun auch tatsächlich die Fig. 3.

Diese ganze Erklärung scheint offenbar sehr einfach und

ungezwungen; nichtsdestoweniger gibt es nun aber doch eine Erscheinung, die nicht mit ihr in Einklang zu bringen ist. Dieselbe besteht darin, daß das Resultat der Aufnahme 3 ungeändert bleibt, wenn man das Silberblech — statt unmittelbar vor der Skala — in einem beliebig großen Abstande vor derselben anbringt; und zwar bin ich dabei bis zu 50 cm gegangen. Nach der oben gegebenen Erklärung nämlich sollte man in diesem Falle offenbar ein ganz anderes Resultat erwarten; denn wenn es die Sekundärstrahlung des vorgeschalteten Silberbleches ist, welches den Widerspruch der Aufnahme 3 mit der Röntgenschen Erklärung seines Absorptionsgesetzes veranlaßt, so sollte man meinen, daß dieser Widerspruch sich schon durch eine kleine Vergrößerung der Entfernung zwischen diesem Bleche und der photographischen Platte bez. dem Leuchtschirm erheblich vermindern und schließlich auch ganz beseitigen lassen müßte, da doch durch diese Abstandsvergrößerung die Wirkung der sich *nach allen Seiten hin* zerstreuenden Sekundärstrahlung ganz außerordentlich vermindert werden muß, während, wenn man bei derartigen vergleichenden Versuchen die Entfernung zwischen Röhre und Leuchtschirm konstant hält, die Wirkung der direkten Strahlung natürlich konstant bleibt.

In ähnlicher Weise wurde dann noch festgestellt, daß es auch nicht etwa die in den Metallen *der Härteskala selbst* erzeugten Sekundärstrahlen sind, durch welche die zu erklärende Anomalie hervorgerufen wird, denn die letztere zeigte sich auch dann noch, wenn man die Entfernung *zwischen Leuchtschirm und Skala* beliebig vergrößerte, Versuche, für welche man allerdings, um die durch die unscharfe Zeichnung der Röhre entstehenden Halbschatten zu vermindern, statt der Härteskala besser eine Bleischablone mit zwei, einige Millimeter voneinander entfernten Ausschnitten benutzt, welche mit den beiden in Betracht kommenden Schichtdicken des Silbers und Aluminiums bedeckt werden. Ferner sei hier noch erwähnt, daß es bei diesen größeren Abständen zwischen Leuchtschirm und Metallen auch vollkommen gleichgültig ist, ob man das die beiden zu vergleichenden Schichten gemeinsam überdeckende Metall *vor* oder *hinter* denselben in den Gang der Strahlen einschaltet, während sich andererseits in unmittelbarer

Nähe des Schirmes allerdings ganz deutlich ein geringer Einfluß der Sekundärstrahlen des dem Schirme anliegenden Metalles erkennen läßt, der aber auch in diesem Falle viel zu gering ist, als daß er die hier in Rede stehenden Erscheinungen überdecken könnte.

Nach allem diesen kann man nun wohl mit ziemlicher Sicherheit behaupten, daß es *nicht* die Sekundärstrahlen der in Frage kommenden Metalle sind, welche die in Rede stehende Anomalie veranlassen; und da wir nun oben gesehen haben, daß auch diejenige Auffassung, welche sich Röntgen auf Grund seines Absorptionsgesetzes über die Zusammensetzung und das Verhalten der *direkten* Strahlung einer Röhre gebildet hatte, zur Aufklärung dieser Beobachtungen nicht geeignet erscheint, so dürfte daher kein anderer Ausweg übrig bleiben, als eben jene Auffassung durch eine andere zu ersetzen.

Eine Annahme nun, welche zur Erklärung der bisher bekannten Tatsachen nicht ganz ungeeignet sein dürfte, scheint mir die zu sein, daß *die Strahlung einer Röntgenröhre, die man dann sogar als homogen ansehen kann, bei der Absorption eben durch den Einfluß des absorbierenden Atomes selbst allgemein derartig verändert wird, daß sie für jeden beliebigen Körper ein größeres Durchdringungsvermögen erhält, bei den Atomen der Silbergruppe aber noch in besonderem Maße ein solches für Atome derselben Art.*

Denn daß durch diese Annahme zunächst das Röntgensche Absorptionsgesetz erklärt wird, folgt offenbar unmittelbar aus dem Wortlaut derselben; zugleich aber wäre dann auch die von Benoist entdeckte Ausnahmestellung der Metalle der Silbergruppe von diesem Gesichtspunkte aus so zu verstehen, daß die in dieser Theorie angenommene besondere Wirkung der Atome dieser Metallgruppe noch wieder in erhöhtem Maße auf die Strahlen *weicher* Röhren ausgeübt wird. Die eigentliche experimentelle Entscheidung aber liefert meines Erachtens die in der Fig. 3 auf p. 563 zutage tretende Erscheinung, da nämlich diese, wie ich oben gezeigt zu haben glaube, mit der bisherigen Auffassung nicht in Einklang zu bringen ist, während sie natürlich nach der neuen Theorie einfach so zu verstehen sein würde, daß die durch Silber hindurchgehenden Strahlen eben dadurch für Silberatome ein relativ größeres Durchdringungsvermögen erlangen, als für Atome anderer Art.

In einer besonders überzeugenden Weise läßt sich übrigens die Richtigkeit dieser neuen Auffassung auch noch dadurch zeigen, daß man bei dem in der Fig. 3 dargestellten Versuch einerseits für das vor die Härteskala vorgeschaltete Silberblech eine ähnliche Blechstärke aus einem der dem Silber atomistisch nahestehenden Metalle Palladium (Pd), Kadmium (Cd), Zinn (Sn) oder Antimon (Sb) bringt, und andererseits auch direkt die mittlere Silberscheibe der Benoistschen Skala durch eine Scheibe aus einem anderen dieser Metalle ersetzt und dann wieder einesteils die Härte der Strahlung mit freier Skala und anderenteils auch unter Vorschaltung aller in Frage kommenden Metalle bestimmt. Auf diese Weise ergaben sich bei Benutzung einer Skala in der ursprünglichen, von Benoist angegebenen Form, d. h. also mit 12 Aluminiumfeldern, für die Strahlung einer bestimmten Röhre folgende Feldnummern:

Das mittlere Blech der Benoistskala bestand aus	Feldnummer der freien Strahlung	Feld-Nr. d. Strahlung nach Vorschaltung von (mm):							
		1,5 Al	0,14 Cu	0,11 Pd	0,11 Ag	0,19 Cd	0,20 Sn	0,30 Sb	0,024 Pt
0,11 mm Ag	6,0	10	10	5,0	3,5	4,5	5,5	6,0	11
0,17 mm Cd	7,0	>12	>12	7,0	5,0	4,5	5,5	8,0	>12
0,20 mm Sn	8,0	>12	>12	11	8,0	6,0	5,0	5,0	>12
Atomgewichte:		27	63	106	108	112	117	120	194

Man ersieht aus dieser Tabelle zunächst wieder das schon von Fig. 2 her bekannte Resultat, daß durch die Vorschaltung von Aluminium, Kupfer und Platin die Feldnummer in der Skala ganz beträchtlich erhöht wird — und zwar gleichgültig, ob das mittlere Blech derselben aus Silber, Kadmium oder Zinn besteht. Weiter zeigt sodann die Tabelle auch das schon aus Fig. 3 bekannte Ergebnis, daß durch die Vorschaltung eines Metalles der Silbergruppe die Feldnummer in der Regel *erniedrigt* wird. Als eine neue Tatsache aber entnehmen wir schließlich aus dieser Tabelle noch die, daß *diese Erniedrigung durchaus nicht bei allen Metallen dieser Gruppe die gleiche, sondern stets am größten bei demjenigen ist, welches in der Skala selbst als Mittelfeld benutzt wurde,* und daß sie von hier aus um so mehr abnimmt, je mehr sich das Atomgewicht des vorgeschalteten

Metalles von dem des Mittelfeldes der Skala entfernt, um bei größeren Unterschieden dieser Atomgewichte unter Umständen auch ganz zu verschwinden und bei noch größeren sogar in eine Erhöhung überzugehen.

Alle diese Tatsachen sind nun offenbar nichts anderes als eine Bestätigung der oben gemachten Annahme, daß eine Röntgenstrahlung — wenigstens bei den Atomen der Silbergruppe — eben durch die Absorption die Fähigkeit erlangt, gerade dasselbe Atom relativ besser zu durchdringen als andere; und eine weitere bedeutsame Stütze scheint mir jene Annahme ferner auch noch durch die auf p. 566 angegebenen Versuche zu erhalten, wonach sogar die *Sekundärstrahlen* die hier in Rede stehende Eigenschaft haben, daß sie gerade denjenigen Stoff, in welchem sie entstanden sind, mit besonderer Leichtigkeit durchdringen. Auf diesen Punkt gedenke ich in einer besonderen Abhandlung einzugehen.

Es sei schließlich noch erwähnt, daß die hier für die Elemente der Silbergruppe nachgewiesenen Eigenschaften für die Elemente anderer Atomgruppen nicht — oder doch wenigstens nur in viel geringerem Maße — gelten; denn als ich z. B. in das Mittelfeld einer Benoist-Skala ein Kupfer- oder ein Platinblech brachte, konnte ich bei Vorschaltung irgend eines Bleches derselben oder anderer Art keine Änderung der Feldnummer gegenüber derjenigen bei freier Strahlung beobachten.

Hamburg, Physik. Staatslaboratorium, im März 1905.

(Eingegangen 3. Juni 1905.)

7. *Über die Erzeugung physikalischer Kombinationstöne mittels des Stentortelephons;* von *Karl L. Schaefer.*

(Aus dem Psychologischen Institut der Universität Berlin.)

Ein Kombinationston, welcher einen auf dem Harmonium erzeugten Zweiklang begleitet, wird, wie Helmholtz[1]) gezeigt hat, durch einen gleichgestimmten Resonator verstärkt und ist mithin als objektive, physikalische Komponente in der Klangmasse enthalten. Wird dagegen von denselben Primärtönen der eine auf einem, der andere auf einem zweiten Harmonium angegeben, so hört man zwar auch, und nur wenig schwächer, den nämlichen Kombinationston, aber er vermag jetzt einen Resonanzapparat nicht zu erregen, entsteht vielmehr lediglich als subjektiver, physiologischer Ton im Ohre des Beobachters. Daraus folgt, daß die durch ein und dasselbe Harmonium hervorgerufenen Kombinationstöne zugleich einen physikalischen und einen physiologischen Ursprung haben, wobei ersterer offenbar auf das Anblasen beider Primärtöne aus einem gemeinsamen Windraume zurückzuführen ist. Das hier vom Harmonium Gesagte gilt in ganz gleicher Weise nach Helmholtz auch für dessen Doppelsirene und nach meinen eigenen späteren Versuchen[2]) ebenso für die bekannten, ähnlich wie das Harmonium gebauten Appunnschen Zungenkasten. Weitere Instrumente oder Methoden zur Erzeugung physikalischer Kombinationstöne kannte man indessen bisher nicht, indem die Differenz- und Summationstöne aller anderen daraufhin geprüften Tonmittel sich immer als ausschließlich subjektive Töne erwiesen.[3])

1) H. v. Helmholtz, Lehre von den Tonempfindungen. 5. Ausg. p. 259 ff. u. Beilage XVI.

2) K. L. Schaefer, Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. 78. p. 519. 1900.

3) Näheres hierüber in meinem Artikel „Gehörssinn" in Nagels Handbuch d. Physiologie 3. p. 581 f. 1905.

In einer neueren, von mir in Gemeinschaft mit O. Abraham in diesen Annalen[1]) publizierten Untersuchung „Zur Lehre von den sogenannten Unterbrechungstönen" hat sich nun herausgestellt, daß, wenn man einen Ton von der Schwingungszahl p, der mittels eines Mikrophones auf ein Telephon übertragen wird, u mal in der Sekunde durch periodisches Öffnen und Schließen der Kette unterbricht, sekundäre Töne entstehen, die hinsichtlich ihrer Schwingungszahlen angesehen werden können als Kombinationstöne zweier primärer Töne p und u nebst harmonischen Nebentönen, und daß solche sekundären Töne durch Resonatoren verstärkt werden. Dieses Resultat veranlaßte mich zu einer eingehenderen experimentellen Prüfung der Frage, ob denn nicht auch für die Kombinationstöne, welche gehört werden, wenn zwei gewöhnliche Primärtöne im Telephon erklingen, neben ihrer physiologischen Entstehung im Ohre noch physikalische Ursachen vorhanden sind.

Zu den Vorversuchen benutzte ich zunächst die von Keiser und Schmidt in Berlin-N. gelieferten Zimmertelephone[2]) des Berliner Psychologischen Institutes. Dieselben geben die Sprache gut hörbar wieder. Auch Kombinationstöne vernimmt man mehr oder weniger laut am Telephon der einen Station, wenn die Primärtöne unmittelbar vor dem Mikrophon der anderen erzeugt werden. Dagegen gelang es mir niemals, durch einen solchen Kombinationston einen Resonator oder eine Stimmgabel auf Resonanzkasten zum Mitklingen zu bringen. Natürlich durfte aber aus diesem Mißerfolge nicht ohne weiteres der Schluß gezogen werden, daß die in Rede stehenden Kombinationstöne rein subjektiv seien; vielmehr blieb die Möglichkeit, daß sie nur wegen zu geringer physikalischer Stärke keine Resonatoren erregten.

In der Tat wurde denn auch ein positives Ergebnis mit einem ebenfalls von Keiser und Schmidt bezogenen Instrumentarium gewonnen, welches aus einem älteren Mikrophon[3]),

---

1) K. L. Schaefer u. O. Abraham, Ann. d. Phys. **13.** p. 996. 1904.

2) Katalog vom Juli 1904, Nr. 194 (Körnermikrophon, Dosentelephon, zwei Braunsteinelemente pro Station).

3) Katalog vom April 1894, Nr. 115 (Kohlenstäbe mit Federdämpfung [damaliges Modell der Reichspost] nebst Induktionsrolle).

einem Telephon mit Hufeisenmagnet[1]) und zwei Braunsteinelementen[2]) bestand. Wurde aus diesen, in bezug auf die Schallstärke den Zimmertelephonen erheblich überlegenen, Apparaten eine Kette gebildet, vor dem Telephon eine Koenigsche c^2-Gabel auf Resonanzkasten aufgestellt und vor dem Mikrophon der Zusammenklang der Koenigschen Gabeln c^3 und g^3 erzeugt, so kam c^2 mit voller Deutlichkeit zum Mitschwingen; ebenso ein auf diesen Ton gestimmter Resonator. Auch der Differenzton 400 der Gabelprimärtöne 2000 und 2400 wurde durch den ihm entsprechenden, vor das Telephon gehaltenen Resonator sehr merklich verstärkt. Die Primärtöne sind hierbei immer möglichst laut, möglichst gleich stark und möglichst nahe am Mikrophon angegeben worden.

Zu den Hauptversuchen verwendete ich indessen ausschließlich das Stentormikrophon und -telephon der Aktiengesellschaft Mix & Genest in Berlin-W. Diese Apparate[3]), durch einen entsprechend starken Strom betrieben, lösen mit ausgezeichnetem Erfolge das Problem, gegen das Mikrophon Gesprochenes so laut zu übertragen, daß es ohne weiteres in der ganzen Umgebung des Telephons hörbar ist. Sie haben sich auch bei der vorliegenden Untersuchung auf das beste bewährt und dürften zu manchen anderen physikalisch- oder physiologisch-akustischen Experimenten nicht minder geeignet sein. Die nötigen Instrumente wurden mir mit liebenswürdigstem Entgegenkommen von der Firma Mix & Genest zur Verfügung gestellt, in deren Laboratorium ich überdies jede gewünschte Unterstützung beim Ausprobieren der vorteilhaftesten Versuchsanordnung erhielt. Ich möchte auch an dieser Stelle hierfür meinen ergebensten Dank abstatten.

Als Stromquelle für die Stentorapparate wurden mir zunächst Akkumulatoren empfohlen. Es erwies sich aber schließlich für meine Zwecke als bequemer und ausreichend, neun hintereinandergeschaltete Braunsteinelemente mit zusammen 11,2 Volt Spannung zu nehmen. Diese Batterie wurde mit dem Stentormikrophon, einem Stentortelephon von 4 Ohm

1) Katalog vom April 1894, Nr. 104.

2) Katalog vom März 1902, Nr. 601.

3) Vgl. H. Zopke, Das Telephon im Seewesen; Jahrbuch d. Schiffbautechn. Gesellsch. 1904; Fig. 1, 43 u. 44 nebst zugehörigem Texte.

Widerstand und einem Stromschlüssel zu einer einfachen Kette verbunden. Die Bestandteile derselben konnten je nach Belieben entweder in dem gleichen Raume oder in getrennten Zimmern aufgestellt werden. Die Stromstärke betrug unmittelbar nach Stromschluß 0,6—0,7 Amp., sank in den ersten 2 Minuten auf ungefähr 0,3 und hielt sich dann während der nächsten Zeit ziemlich konstant auf dieser Höhe. Die einzelnen Versuche pflegten höchstens einige Minuten zu dauern; nach Beendigung eines jeden wurde der Strom geöffnet.

Zu den ersten Beobachtungen dienten Appunnsche Gabeln als primäre Tonquellen und zwar (nach den Schwingungszahlen bezeichnet) die Paare 800 + 1000, 1200 + 1600, 1600 + 2400, 2000 + 2400. Die beiden Gabeln wurden jedesmal kräftig aneinandergeschlagen und dann in den Schalltrichter des Mikrophons hineingehalten. Die respektiven Differenztöne 200, 400 und 800 klangen direkt aus dem Telephon heraus, während rein subjektive Differenztöne seitlich und etwas nach hinten vom Ohre lokalisiert zu werden pflegen, und wurden durch entsprechende zylindrische, konische und kugelförmige Resonatoren mit solcher Deutlichkeit verstärkt, daß weder ich noch einer der verschiedenen Mitbeobachter über ihre objektive Existenz im Zweifel bleiben konnte.

Die Resonatoren werden meist in der Weise benutzt, daß man sie ins Ohr steckt. Ich halte dieses Verfahren für nicht immer einwandfrei, da leicht zufällige Erregungen das Vorhandensein des erwarteten Tones vorzutäuschen vermögen. Um ganz sicher zu gehen, hält man am besten den Resonator (nicht zu dicht) an die Schallquelle und läßt einen Finger auf der eigentlich zur Einführung ins Ohr bestimmten Öffnung, diese abwechselnd schließend und freigebend, spielen. Der Resonator reagiert dann, wenn überhaupt, nur im ersteren oder nur im letzteren Falle oder zugleich in beiden, je nachdem er etwas zu hoch oder etwas zu tief für den betreffenden Ton oder einigermaßen genau auf denselben abgestimmt ist. Ein weiterer ebenfalls zweckmäßiger Modus besteht darin, daß man die große Schallöffnung des Resonators dem Ohre von vorne her ziemlich nahe bringt und die zweite, wie eben beschrieben, bald verschließt, bald öffnet. Von diesen drei Methoden habe ich die erste nur ausnahmsweise, wenn die

anderen nicht genügten, und dann mit der nötigen Vorsicht zur Anwendung gebracht.

Vor den rasch verklingenden Gabeln haben die Lippenpfeifen als Primärtonquellen den Vorzug, eine Beobachtung von längerer Dauer und bei gleich bleibender Stärke zu gestatten. Ich stellte daher auch mit zwei Edelmannschen verschieblichen Pfeifen vom Tonumfange e^2 bis a^3, die mit einem kräftigen und hinsichtlich des Druckes für diese Tonregion genügend konstant wirkenden Blasebalge verbunden wurden, Versuche an. Wiederum ergab das Telephon physikalische Differenztöne und zwar sowohl solche erster Ordnung, also von der Form $h - t$, wenn h die Schwingungszahl des höheren und t diejenige des tieferen Primärtones ist, als auch solche höherer Ordnung. So wurden beispielsweise die Differenztöne 200 $(h - t)$ und 500 $(2t - h)$ der primären Töne 700 und 900 durch ihre Resonatoren sehr lebhaft verstärkt. Bei den Primärtönen 790 und 645 war nur der zweite Differenzton (500) mittels Resonators nachweisbar, der viel schwächere erste (145) nicht.

Die durch Labialpfeifen vor dem Mikrophon erzeugten Primärtöne werden von dem Telephon bis zu beträchtlicher Höhe hinauf, von der viergestrichenen Oktave an freilich mit abnehmender Stärke und Klarheit, reproduziert. Als möglichst dicht vor dem Mikrophon zwei ältere Galtonpfeifen angeblasen wurden, von denen ich die eine ungefähr auf Teilstrich 13,3 und die andere auf fast 14,9 eingestellt hatte, wurde im Telephonzimmer der Differenzton 512 mit bloßem Ohre ganz laut gehört und durch den in die Nähe der Telephonmembran gebrachten Kasten der Pariser c^2-Gabel deutlichst verstärkt. Zuweilen schien sogar die Gabel c^2 selbst zum Mitklingen zu kommen; doch war diese Beobachtung nicht sicher, vielleicht nur deshalb, weil infolge geringer Schwankungen des Winddruckes die Höhe der Primärtöne und damit auch die des Differenztones nicht absolut konstant blieb. Als ich mit den Galtontönen bis in die sechsgestrichene Oktave hinaufging und dieselben wiederum auf den Differenzton 512 einstimmte, ließ sich ebenfalls noch eine Verstärkung des letzteren konstatieren, besonders wenn der Kasten der c^2-Gabel unmittelbar vor dem Telephon stand und außerdem der Koenigsche Resonator für c^3

ins Ohr gesteckt ward. Doch waren hier die Tonhöhenschwankungen ziemlich störend. Interessant ist, daß bei so hoher Lage der Primärtöne der Differenzton vom Telephon merklich klarer produziert wird als die ersteren. Dies erinnert an die von R. Koenig sicher festgestellte Tatsache, daß im menschlichen Ohre Differenztöne auch dann noch zustande kommen, wenn die Primärtöne selbst wegen zu großer Höhe gar nicht mehr wahrzunehmen sind.

Noch eklatanter als mittels der Resonatoren läßt sich die objektive Existenz der Differenztöne des Stentortelephons durch resonierende Gabeln nachweisen. Werden die recht stark und gleichmäßig gestrichenen Koenigschen Gabeln c^3 und g^3 nebeneinander einen Augenblick vor das Mikrophon gehalten und dann wieder zum Schweigen gebracht, so hört man eine in der Nähe der Telephonplatte aufgestellte c^2-Gabel auf Resonanzkasten, die sehr genau mit dem Differenztone der beiden anderen übereinstimmt, laut und anhaltend ertönen. Die Erregung derselben tritt, wie kaum erwähnt zu werden braucht, nur ein, wenn der Strom geschlossen ist, dann aber noch auf eine Distanz von mehr als 1,5 m. Bei der vertiefenden Belastung ihrer Zinken mit einem nicht allzu kleinen Wachsklümpchen bleibt c^2 ebenso stumm wie die cis^2-Gabel. Wählt man andere Primär- und Differenztongabeln, so zeigt sich die Intensität des Mitklingens nicht immer so erheblich. Sie hängt eben von den verschiedenen Versuchsumständen ab, namentlich wohl von der Stärke des Kombinationstones und der Genauigkeit, mit welcher die resonierende Gabel auf denselben abgestimmt ist. Ist die Resonanz nur schwach, so muß man mit gewissen Kautelen arbeiten. Die von mir benutzten Koenigschen Gabeln sind nämlich zum Teil so empfindlich, daß oft schon das Öffnungs- und Schließungsknacken der Telephonmembran oder andere zufällige kleine Erschütterungen genügen, um ein allerdings sehr leises Erklingen zu bewirken. Bei meinen Experimenten wurden Täuschungen dieser Art immer sorgfältig vermieden.

Daß nicht nur der erste, sondern auch der zweite Differenzton $(2t - h)$ Gabeln zum Mitschwingen zu bringen vermag, konnte ich mittels des Primärtonpaares $e^3 + c^4$ konstatieren. Ein anderer an dieser Stelle bemerkenswerter Fall

betraf die Primärtöne e^3 und g^3. Dieselben brachten die c^2-Gabel zum Tönen, obwohl ihr Differenzton c^1 ist. Hier dürften die Oktaven der Primärtöne als Ursache anzusehen sein, die als Obertöne erstens in den starken Gabelklängen mit enthalten sind und zweitens, wovon gleich noch weiter die Rede sein wird, von der Telephonplatte selbständig erzeugt werden. Vielleicht entstehen auch die objektiven Kombinationstöne im Klange der Telephonmembran an sich nicht als reine Sinustöne, sondern zusammen mit harmonischen Obertönen.

Im Laufe einer früheren Untersuchung habe ich, am Harmonium und Appunnschen Dreiklangapparat experimentierend, gefunden, daß solche Differenztöne, deren Schwingungszahlen zwischen die der Primärtöne fallen, Resonatoren nicht erregten. Ich konnte sie dann auch mit bloßem Ohre nicht wahrnehmen. Nur bei dem Zweiklang $c^0 + e^1 (2:5)$ hörte ich sehr schwach den zwischenliegenden Differenzton g^0 im Resonator. Es ergab sich jedoch, daß auch der Oberton $c^2 (= 4.2)$ im Klange enthalten und aller Wahrscheinlichkeit nach die Ursache des Differenztones $g(3) = c^2 - e^1 (8 - 5)$ war.[1]) Dem gegenüber verdient hervorgehoben zu werden, daß am Stentortelephon auch zwischenliegende Differenztöne mit aller Deutlichkeit zu beobachten sind. So brachten die unmittelbar vor dem Mikrophon stark angestrichenen Pariser Gabeln c^2 (1024 v. s.) und e^3 (2560 v. s.) die auf ihrem Resonanzkasten dicht vor dem Telephon stehende Gabel g^2 (1534,3 v. s.) durchs ganze Zimmer hörbar zum Mitschwingen, trotzdem g^2, weil temperiert, nicht ganz mit dem Differenzton der Höhe nach übereinstimmte. Einen positiven Erfolg erzielte ich ferner mit den Gabelprimärtönen c^2 (1024 v. s.) und d^3 (2304 v. s.), welche die Gabel e^2, nachdem sie von 1290,2 auf 1280 v. s. herabgestimmt war, zum Tönen veranlaßten; desgleichen mit den von Edelmannschen Pfeifen erzeugten Primärtonpaaren $700 + 1500$ und $700 + 1900$, deren respektive Differenztöne 800 und 1200 die entsprechenden Resonatoren lebhaft erregten. (Im zuletzt genannten Falle ließen sich übrigens noch die Differenztöne $3t - h$ und $h - 2t$ als objektiv vorhanden nachweisen.)

1) K. L. Schaefer, Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. 78. p. 520 f. 1900.

Die Frage, ob die zwischenliegenden Differenztöne des Stentortelephons echte, lediglich von den Primärtönen herzuleitende Töne dieser Art sind, oder ob sie, wie in dem oben vom Harmonium erwähnten Beispiele, durch Obertöne hervorgerufen werden, muß in einer besonderen Untersuchung behandelt werden, wobei zu beachten sein wird, daß die betreffenden Obertöne, auch wenn sie den Primärtönen selbst fehlen, im Telephonklange enthalten sein können.

Hinsichtlich dieser selbständigen Erzeugung von Obertönen seitens des Stentors möchte ich die folgenden beiden Beobachtungen mitteilen.

1. Mittels einer Sternschen Stempelpfeife wurde im Saale des Institutes ein kontinuierlicher Ton von 400 Schwingungen angegeben und zwar unmittelbar vor dem einen Ende einer Schallrohrleitung, die von hier aus durch ein zweites Zimmer in den Beobachtungsraum führte, wo sie in einen Interferenzapparat mündete. Vor der freien Öffnung des letzteren, aus welcher der Ton 400 mit ziemlicher Stärke herausdrang, war die Oktave 800 sowohl durch ihre Schwebungen mit einer fast unisonen Stimmgabel als auch durch einen Resonator nachweisbar, solange keine Interferenz stattfand, während die Schwebungen und die Erregung des Resonators ausblieben, sobald die Interferenzvorrichtung sorgfältig auf den Ton 800 eingestellt war. Traf nun im letzteren Falle der Grundton 400 unmittelbar nach seinem Austritt aus der Röhre auf das Stentormikrophon, so war im Telephonklange der erste Oberton doch wieder vorhanden und durch den Resonator wie durch die schwebende Hilfsgabel leicht zu konstatieren.

2. Im Saale wird vor der Röhre eine Koenigsche c^3-Gabel so stark wie möglich angestrichen; dicht vor der Rohrmündung im Beobachtungszimmer steht die c^3-Gabel auf ihrem Resonanzkasten. Dieselbe wird, obschon nur leise, von der anderen zum Tönen gebracht, falls deren Oktave nicht durch Interferenz beseitigt ist; sonst bleibt sie völlig stumm. Wird aber das Stentormikrophon an ihre Stelle und sie, die c^3-Gabel, selbst vor das Telephon gesetzt, so findet das Mitschwingen jedesmal statt, mag nun Interferenz bestehen oder nicht, ist jedoch beim Fehlen derselben etwas stärker.

Es ist nun noch kurz über diejenigen Versuche zu be-

richten, welche die Summationstöne des Stentortelephones betrafen und auch deren objektive Existenz unzweifelhaft ergaben. In erster Linie verwendete ich dazu wieder die Pariser Gabeln nach derselben Methode und mit den gleichen Vorsichtsmaßregeln, wie oben beschrieben. Die Primärtöne waren $c^2 + e^2$, $c^2 + g^2$, $f^2 + c^3$, die respektiven Summationstöne d^3, e^3 und a^3. Da die Gabeln, die mir zu Gebote standen, teils temperiert, teils rein gestimmt sind, so paßten die Schwingungszahlen nicht völlig genau. Dem ließ sich jedoch leicht durch Ankleben von etwas Wachs an die eine oder andere Gabel abhelfen. Von den weiteren, mit anderen Primärtonquellen angestellten Beobachtungen, die alle in der Hauptsache übereinstimmten, sei hier nur die folgende angeführt, bei der die, von Sternschen Pfeifen stammenden, Primärtöne um mehr als eine Oktave auseinanderlagen. Ihre Schwingungszahlen waren 300 und ca. 710—715. Im Beobachtungszimmer, in dem das Telephon aufgestellt war, war der Summationston mit bloßem Ohre an schwachen Schwebungen mit der Koenigschen c^3-Gabel zu erkennen. Ein zylindrischer Resonator für 1000 Schwingungen und der Koenigsche kugelförmige für c^3 verstärkten ihn deutlich bei jeder Art ihrer Verwendung.

Bekanntlich ist es noch unentschieden, ob ganz obertonfreie Grundtöne allein imstande sind, durch ihr Zusammenwirken Summationstöne zu erzeugen, oder ob letztere nur als Differenztöne höherer Ordnung anzusehen sind. Es scheint mir sehr empfehlenswert, auch den Stentorapparat mit zur Entscheidung hierüber heranzuziehen. Freilich dürfte man sich nicht, wie beim Hören mit dem bloßen Ohre, damit begnügen, die fraglichen Obertöne aus dem Primärklange durch Interferenz auszuschalten. Denn während sich im Ohre im allgemeinen keine Obertöne bilden, ist dies, wie oben besprochen, beim Stentor der Fall. Die Untersuchung kann vielmehr nur so geführt werden, daß man den Telephonklang mit dem Ohre, eventuell unter Zuhilfenahme von Resonatoren und schwebenden Gabeln, bezüglich der in Betracht kommenden Teiltöne[1]) sorgfältig analysiert. Vorläufig habe

1) Vgl. hierzu die Formeln für Summationstöne in meinem Artikel „Gehörssinn" in Nagels Handbuch d. Physiologie 3. p. 580. 1905.

ich jedoch Experimente in dieser Richtung noch nicht unternommen.

Der wesentliche Zweck der vorliegenden Untersuchung war es, zu zeigen, daß das Stentortelephon physikalisch bedingte Kombinationstöne hören läßt. Nachdem nun der Nachweis derselben evident erbracht ist, erheben sich die beiden Fragen, wo und wie sie entstehen. Zur Lösung der schwierigeren zweiten bedarf es noch weiterer Studien. Auf die erste läßt sich aber schon jetzt eine, wie ich glaube, befriedigende Antwort geben.

Da die Telephonplatte unter dem Einflusse elektromagnetischer Impulse vibriert, so ließe sich denken, daß in diesen die Ursache der Kombinationstöne zu suchen sei. Bezeichnen wir die Schwingungszahlen der Primärtöne wieder mit h und t, so veranlaßt der höhere Ton $h$mal, der tiefere $t$mal in jeder Sekunde ein Schwingen der Membran gegen den Magneten. Die Anziehungen in den ungleichen Rhythmen h und t interferieren miteinander, und wenn man sich diese Interferenz etwa unter dem Bilde einer Schwebungskurve veranschaulicht, so könnte man zu der Vorstellung gelangen, daß die $h-t$ Maxima in gleicher Weise wirkten wie ebenso viele gewöhnliche, von einem Primärtone $h-t$ herrührende, einfache Anziehungsimpulse. Die Berechtigung einer solchen Auffassung ist jedoch schon rein theoretisch wenig wahrscheinlich und läßt sich überdies experimentell direkt widerlegen. Verhielte sich nämlich die Sache so, wie eben dargestellt, so müßte auch eine auf den Ton $h-t$ abgestimmte elektrische Stimmgabel unter dem gleichzeitigen Einflusse der Primärtöne h und t in Bewegung gesetzt werden. Dergleichen findet indessen nicht statt, wie die folgenden beiden, schon früher von Hermann in einem anderen Zusammenhange ausgeführten Versuche zeigen.

Hermann schreibt darüber[1]): „Ich schaltete zwei Telephone in denselben Kreis mit dem Elektromagneten einer Koenigschen sekundären elektrischen Stimmgabel, welche auf den Ton F abgestimmt war. Die Telephone A und B befanden sich in einem entfernten Zimmer; ihre Eisenmembranen

1) L. Hermann, Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. 49. p. 516 und 518. 1891.

waren beseitigt, und es wurden von zwei Assistenten zwei angeschlagene Koenigsche Stimmgabeln a^1 und c^2 so sehr als möglich ihren Drahtspulen genähert. Niemals aber gelang es auf diese Weise, die Gabel *F*, welche dem Differenzton von a^1 und c^2 entspricht, zum leisesten Mitschwingen zu bringen, während, wenn man einem der Telephone eine *F*-Gabel nähert, die elektrische Gabel sehr schwach mitschwingt." Hermann erblickt hierin mit Recht eine Bestätigung für „die Aussage der Theorie, daß ein elektrischer Körper durch alternierende Verstärkungen und Schwächungen einer auf ihn wirkenden Schwingung und durch Übereinstimmung der Periode dieser Verstärkungen mit seinem Eigentone nicht in Schwingungen versetzt werden kann". Der zweite Versuch stellt nur eine verbesserte Form des ersten dar. „Als primäre Stromgeber dienten zwei akustische Unterbrecher, ein Koenigscher auf c^2, und ein Bernsteinscher auf a^1 gestimmt, jeder durch eine besondere Kette getrieben. Beide waren mit sekundären Spiralen versehen, und diese hintereinander in den Kreis der im entfernten Zimmer befindlichen sekundären Stimmgabel *F* eingeschaltet. Dieselbe ertönte wiederum niemals, dagegen sehr kräftig, wenn der Bernsteinsche Unterbrecher auf *F* eingestellt wurde."

Hiernach bleibt nur übrig, daß die objektiven Kombinationstöne des Stentors durch die Membranschwingungen selbst hervorgerufen werden. Was nun die Mikrophonplatte betrifft, so habe ich wiederholt bei offenem und geschlossenem Strome geprüft, ob physikalische Differenztöne an ihr zu konstatieren wären, aber stets vergebens, mochten auch die Primärtöne so laut und so nahebei wie möglich angegeben und der Resonanzkörper tunlichst dicht ans Mikrophon herangeführt werden. Es muß also der Telephonplatte die Erzeugung der Kombinationstöne zugeschrieben werden, oder vielleicht besser gesagt der Hauptanteil daran. Denn es soll keineswegs bestritten werden, daß auch die Mikrophonplatte schwache, zur Erregung von Resonatoren nur nicht hinreichend intensive, objektive Kombinationstöne produziert. Ich neige im Gegenteil der Ansicht zu, daß wir es hierbei mit einer allgemeinen Eigenschaft tönender Membranen zu tun haben dürften, und zwar mit Rücksicht auf gewisse, noch im Gange befindliche

Versuche, bei denen ich gefunden habe, daß auch eine, über einen Ring oder Zylinder gespannte, plane oder trichterförmige Membran aus Schweinsblase Resonatoren erregende Differenztöne hervorzurufen vermag, wenn man zwei passend gewählte Primärtonwellen gleichzeitig auf sie einwirken läßt. Diese Beobachtungen sollen an anderer Stelle[1]) veröffentlicht werden, da sie ein vorwiegend physiologisches Interesse bieten, insofern Helmholtz bekanntlich die Hypothese aufgestellt hat, daß das Trommelfell als Ursprungsort der Kombinationstöne anzusehen sei. Es scheint, daß er hiermit auf dem richtigen Wege gewesen ist, wenn auch die von ihm gegebene Erklärung inzwischen mehrfachen Widerspruch erfahren hat.

1) Voraussichtlich in Pflügers Arch. f. d. ges. Physiologie.

(Eingegangen 5. Juni 1905.)

8. *Antwort an H. Hulshof;* *von G. Bakker.*

Durch van der Waals wurde der ordentlichen Versammlung der naturphilosophischen Abteilung der Konink. Akad. van Wetensch. zu Amsterdam am 29. Januar 1900 eine Arbeit H. Hulshofs über Oberflächenspannung vorgelegt. Später ist diese Arbeit erschienen in dieser Zeitschrift am 30. Oktober 1900. Über diese Arbeit habe ich *nach Anregung durch eine Äußerung* Hulshofs eine Bemerkung gemacht.[1]) Hulshof gibt nun hierauf eine Erwiderung[2]), worauf ich folgendes zu antworten habe. Hulshof schreibt: „Zuerst sagt Bakker, daß von ihm in der Zeitschr. f. phys. Chem. **28**. p. 717. 1899 schon auf *ähnliche* Weise eine Beziehung deduziert sei, als sie von mir in den Berichten der Konink. Akad. van Wetensch. mitgeteilt worden ist. Diese Behauptung Bakkers erweist sich aber als falsch, wenn man sein Stück liest. Hier leitet Bakker den Wert des Molekulardruckes in einem Punkte der kapillaren Schicht aus der Vorstellung her, daß dieser Druck entstehe, indem die verschiedenen Schichten, woraus die Grenzschicht besteht, zufolge der gegenseitigen Attraktion nach innen getrieben würden. Also wird der Molekulardruck in einem Punkte durch Kräfte bestimmt, welche zum Teil weit außerhalb dieses Punktes wirken. *Bei dieser Auffassung ist der Molekulardruck eine Größe, welche in allen Richtungen denselben Wert hat.* Bakker gibt denn auch für den Wert des Molekulardruckes in diesem Punkte nur *einen einzigen* Wert an."

1) H. Hulshof, Ann. d. Phys. **14**. p. 609. 1904.
2) l. c. **16**. p. 188.

Jeder, der unsere Arbeiten liest, wird finden, daß wir uns beide auf den Laplaceschen Standpunkt stellen. Da ich aber Gebrauch mache von schon bekannten Ausdrücken nach Rayleigh und van der Waals, so ist meine Ableitung der betreffenden Stelle kürzer gefaßt. Wie ich übrigens schon bemerkt habe, ist der Ausdruck Hulshofs für $p_1 - p$ unvollständig und es würde unschwer sein, zu zeigen, daß er niemals richtig sein kann. Daß für die durch van der Waals nachgewiesene Potentialfunktion der Laplaceschen Volumkräfte bei der Vernachlässigung Hulshofs die Kapillarkonstante identisch Null zum Wert haben würde, ist durch mich schon gezeigt worden. Es entsprach nun der Berechnung der Differenz $p_1 - p$ als ich sagte: „Hulshof berechnet erstens die Kohäsion in der Richtung senkrecht zur Flüssigkeitsoberfläche etc.“ [1]) Ich habe also durch die Rechnung auf p. 711 und 717 meiner „Bemerkung zur Thermodyn. Theorie der Kapillarität von van der Waals“ [2]) gar keinen Molekulardruck in verschiedener Richtung berechnen wollen.

Hulshof hat weiter die Kohäsion in einer Richtung *parallel* der Oberfläche der Kapillarschicht berechnet. *Ich muß aber bemerken, daß ich mit Hilfe der Potentialfunktion, die durch van der Waals in seine thermodynamische Theorie der Kapillarität eingeführt ist* (und welche, wie ich gezeigt habe, allen Forderungen der Theorie genügt) *diese Berechnung der Kohäsion,* parallel *sowohl wie* senkrecht *zur Oberfläche der Kapillarschicht schon in den Abhandl. d. Konink. Akad. van Wetensch. zu Amsterdam vom November 1899 ausgeführt habe.* (Also vor der Erscheinung der Arbeit Hulshofs.) Wenn nun Hulshof sagt: „Meiner Auffassung nach bestimmt man den Molekulardruck in einem Punkte (als die direkte Folge der Attraktion der Teilchen) aus dem Zustande der unmittelbaren Umgebung dieses Punktes, und ist der Molekulardruck [3]) infolge der nicht homogenen Stoffverteilung in der kapillaren Schicht

1) H. Hulshof, Ann. d. Phys. **14.** p. 609. 1904.
2) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. **28.** p. 717. 1899.
3) Molekulardruck bedeutet hier Kohäsion.

in verschiedenen Richtungen verschieden", so muß ich wieder auf meine oben genannten Aufsätze hinweisen. Die Maxwellsche Auffassung, der ich gefolgt, läßt unmittelbar erkennen, daß auch für mich die Kohäsion in der Kapillarschicht ein Vektor war, welcher von der Richtung abhängig ist. Wenig Sinn hat es also, wenn Hulshof sagt: „Also sind eben in der Sache, um welche es sich bei der Erklärung der Oberflächenspannung handelt, unsere Meinungen prinzipiell und vollkommen verschieden, so daß statt *ähnlich* gelesen werden soll: *ganz verschieden*. Es ist aber höchst merkwürdig, daß Bakker im April 1904 so etwas schreiben kann, denn hieraus geht hervor, daß er den wirklich tiefgehenden Unterschied zwischen beiden Auffassungen nicht begreift, obwohl er einige Monate nach meiner Mitteilung an die Konink. Akad. van Wetensch. auf dieselbe Weise, wie ich es tat, den Molekulardruck[1]) in der kapillaren Schicht bestimmt hat." Im Jahre 1899 habe ich also wie Hulshof im Januar 1900 die Kohäsionen in einer Richtung senkrecht und parallel ihrer Oberfläche berechnet und Hulshof findet es nun höchst merkwürdig, daß ich später auf diese Weise fortfuhr, die Theorie der Kapillarschicht auszubilden. Ich bin der Meinung, daß es meine wissenschaftliche Pflicht war. Ebenso hat es wenig Sinn, wenn Hulshof bemerkt: „Dieses Resultat, daß in der kapillaren Schicht der Molekulardruck[1]) infolge der Attraktion in verschiedener Richtung einen verschiedenen Wert hat, welcher aber *nicht* neu war, wie Hulshof meinte etc. . . ." Ich kann wieder nicht besser tun, als auf die *zwei* genannten Abhandlungen zu verweisen.

In bezug auf seine Bemerkung auf p. 191 oben: „Sonderbar ist es auch, daß Bakker behauptet, es sei mir unbekannt, daß bei genügend niedriger Temperatur der Druck in der Grenzschicht in der Richtung jener Schicht negativ sein muß", lade ich den Leser der Annalen der Physik ein, diese Behauptung in meiner Abhandlung aufzusuchen, denn *ich kann sie nicht finden.*

1) Molekulardruck bedeutet hier Kohäsion.

Hulshof schließt seine Erwiderung auf merkwürdige Weise: „Er (Bakker) sagt zwar in einem Anhange zu seiner Bemerkung p. 619: Weiter ist die Kohäsion in der Richtung der Kraftlinien und also senkrecht zur Oberfläche der Kapillarschicht:

$$S_1 = -\frac{1}{8\pi f}\left\{\left(\frac{dV}{dh}\right)^2 - \frac{v^2}{\lambda}\right\}$$

und in der Richtung der Oberfläche:

$$S_2 = \frac{1}{8\pi f}\left\{\left(\frac{dV}{dh}\right)^2 + \frac{v^2}{\lambda^2}\right\}$$

und verweist nun auf eine Mitteilung von seiner Hand an die Konink. Akad. van Wetensch. p. 322. 1899, aber wenn man hieraus schließen wollte, daß Bakker damals schon gewußt habe, daß der Molekulardruck (Kohäsion) in der kapillaren Schicht in verschiedener Richtung verschieden ist, dann würde man sich sehr irren. An angeführter Stelle spricht Bakker gar nicht von Kohäsion, und wie aus der vorigen Seite derselben Abhandlung hervorgeht, war der Molekulardruck für ihn damals noch eine Größe, die in allen Richtungen denselben Wert hat."

Hulshof verweist also auf meine Mitteilung an die Konink. Akad. van Wetensch. zu Amsterdam 1899, welche oben mehrmals von mir erwähnt worden ist, und erkennt, daß ich *verschiedene* Werte für die Spannungen[1]) bez. in einer Richtung *senkrecht* und *parallel* der Oberfläche der Kapillarschicht finde, aber meint nun: „Ich soll nicht gewußt haben, daß nun auch die Kohäsion in der kapillaren Schicht in verschiedener Richtung verschieden ist!"

Indessen, wie kommt nun Hulshof zu dieser sonderbaren Äußerung? Ganz einfach: *er wirrt hier zwei Sachen durcheinander.* Bevor ich die Ableitungen der *verschiedenen* Ausdrücke für die Spannungen oder Kohäsionen bez. senkrecht und parallel der Oberfläche der Kapillarschicht gebe, sage ich l. c.: „Berechnen wir nun aber erstens den Molekular-

1) Ich nannte die Kohäsionen Spannungen im Sinne Maxwells.

druck, d. h. die Kraft, mit welcher ein Säulchen der kapillaren Schicht mit dem Durchschnitt Eins in der Richtung nach der Flüssigkeit hin durch die Materie ringsum nach unten gezogen wird etc." Diese Berechnung gab den Ausdruck: $a(\varrho_1^2 - \varrho_2^2)$. Hierauf folgen nun meine Berechnungen über die Spannungen (Kohäsionen) in der Kapillarschicht. Die vorhergehende Berechnung hat also nichts mit *diesen* Berechnungen zu schaffen.

(Eingegangen 21. Juni 1905.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 9a.

Fig. 5.

Fig. 7.

Fig. 8a.

Fig. 8b.

Fig. 10.

Fig. 6.

Fig. 9b.

Aug. Becker.

Ich suche von

Poggendorffs Annalen

nachstehende Bände und zahle dafür gute Preise:

Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie. Band 31—87. (1834—1852.)

Wiedemanns Annalen der Physik und Chemie. Band 1—8. (1877—1879.)

Auch einzelne Bände oder größere Serien, in denen diese Bände vorkommen, werden angekauft, ev. umgetauscht.

Gefällige Offerten an die

Verlagsbuchhandlung von Johann Ambrosius Barth-Leipzig.

! ! **Selen-Zellen und -Apparate** für **Telephonie ohne Draht** ! !

sowie sämtliche elektrophysikalische Demonstrations-Apparate liefern

CLAUSEN & v. BRONK, Berlin SO. 26, Reichenbergerstr. 36.

Man verlange gratis und franco illustr. Preisliste.

Saiten-Galvanometer

nach **Prof. Einthoven.**

Physikalisch-mechanisches Institut

von

Prof. Dr. M. Th. Edelmann, München.

Illustrierte Preisliste über physikal. Präzisionsinstrumente gratis und franko.

Universal-Projektions-Apparat
Ed. Liesegang, Düsseldorf.

Eingerichtet für die Projektion von Glasdiapositiven, Experimenten (horizontal und vertikal), undurchsichtigen Gegenständen (episkopische Projektion), mikroskopische Projektion, ferner für Versuche mit parallelen Lichtstrahlenbündel.

Der Übergang von der einen Projektionsweise zur anderen wird bewirkt durch Drehung eines Spiegels.

Unser

Universal-Projektions-Apparat

ermöglicht es, horizontal und vertikal angeordnete Experimente, Abbildungen aus Büchern, Glasdiapositive, undurchsichtige Gegenstände in beliebiger Reihenfolge zu projizieren, **ohne Pause zwischen den einzelnen Darstellungen.**

Näheres finden Sie in Liste Nr. 86.

ED. LIESEGANG,
Düsseldorf a. Rh.,
Vollmerswertherstrasse.

Werkstätten
für
Projektions-Apparate.
Gegründet 1854.

Leppin & Masche

Berlin SO. Engelufer 17.

Fabrik wissenschaftlicher Instrumente.

Elektrische Centrifugalmaschine mit regulierbarer Tourenzahl, D.R.G.M. . . M. 185.–

Zählwerk dazu, mehr . . „ 30.–

Athen 1904: „Goldene Medaille".
St. Louis 1904: „Grand Prix".

RICHARD MÜLLER-URI, Braunschweig,

neben der Techn. Hochschule.

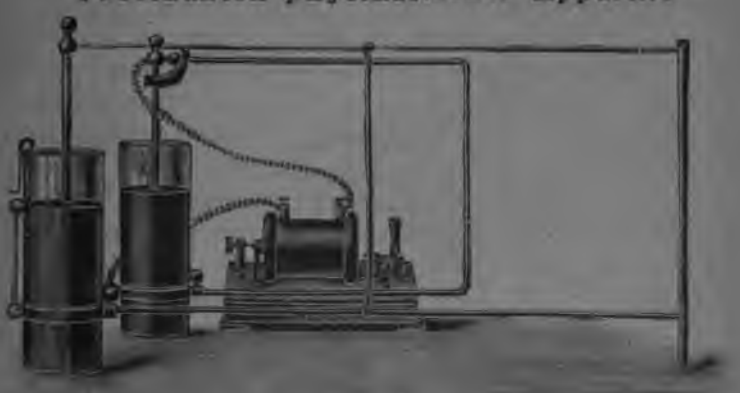
Neueste glastechnische Constructionen. Quecksilber-Bogenlampen. Quecksilberlicht-Röhren. Lichtelektrische Apparate. Thermometer für flüssige Luft. Elektroskope. Braun'sche Röhren. Stromdemonstrationsapparat D. R. G. M. Wärmeleitungsapparat D. R. G. M. Original-Vacuumscala etc. etc.

Paul Gebhardt Söhne

Mechaniker und Optiker

Berlin C., Neue Schönhauserstr. 6

Fabrikanten physikalischer Apparate



Demonstrationsapparate aller Fächer. Apparate nach Ludge, Tesla und Hertz. Einfache Instrumentarien zur Demonstration stehender elektrischer Wellen und der singenden Bogenlampe. Gangbares Modell des Kontrollers b. elektr. Straßenbahnen.

Neueste Preisliste 16 mit
ca. 4000 Nummern und ca. 1900 Illustrationen gratis und franko.

Grand Prix und Gold. Medaille Weltausstellung St. Louis 1904.

Ehrhardt & Metzger Nachf. (Inhaber: K. Friedrichs.)

— Darmstadt. —

Fabrik und Lager chemischer, elektrochemischer und physikalischer Apparate und Gerätschaften.

Komplette Einrichtungen chemischer und physikalischer Laboratorien. Mikroskopische Utensilien. Sterilisierungsapparate. Brutschränke. Resistenzglas. Weber'sches Glas. Jenaer und Böhmische Glaswaren.

Spezialapparate für Elektrochemie und Physik.

Mechanische Werkstätten. Tischlerei.

Chemikalien erster Firmen zu Originalpreisen.

Vielfache Auszeichnungen. — Export nach allen Weltteilen.

Otto Wolff, Werkstatt für elektrische Messinstrumente.

Berlin W., Carlsbad 15.

Spezialität seit 1890

Präcisions-Widerstände a. Manganin

nach der Methode der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

(Vergl. Zeitschrift für Instrumentenkunde, Juli 1893, Januar 1893, Nov.-Dezember 1895.)

Normal-Widerstände von 0,001—10000 Ohm. — Abzweig-Widerstände von 1—9999 Ohm mit Petroleum- oder Luftkühlung, für Stromstärken bis 5000 Amp. — Thomsonsche, Wheatstone'sche Brücken, Thomson'sche Doppelbrücken für alle Messbereiche, mit Stöpsel- oder Kurbelschaltung, in jeder gewünschten Ausführung. — Kompensations-Apparate für genaue Spannungsmessung in 5 Modellen. — Normal-Elemente, beglaubigt von der Physik.-Techn. Reichsanstalt. — Sämtliche Widerstände auf Wunsch als Präcisionswiderstände beglaubigt. — Verkaufslager von Manganin-Draht und -Blech von der Isabellenhütte in Dillenburg.

— *Illustrierte Preisliste.* —

W. APEL, Universitäts-Mechaniker, **Inh. DR. M. APEL.**

Gewerbeanmeldung 1869. **Göttingen.** Gewerbeanmeldung 1869.

Chemische und physikalische Apparate.

— *Specialität:* —

Rauchgasapparate, Calorimeter zur Bestimmung des **Brennwertes** der verschiedenen **Brennstoffe** und von **Gasen**, nach **Ferd. Fischer.**

Thermometer nach **Ferd. Fischer.** (Taschenbuch für Feuerungstechniker.)

Apparat z. Bestimmung d. **Dielektricitätsconstanten** nach **Nernst.** (Zeitschr. f. physik. Chemie. XIV, 4.)

Totalreflectometer nach **Kohlrausch.**

Demonstrationsapparate n. **Behrendsen** und **Grimsehl.**

Krystallmodelle aus Holz und Glastafeln nach **Klein, Naumann** und **Rose.**

Milchprüfungsbestecke nach **Tollens.**

Gülcher's Thermosäulen mit Gasheizung.

Vorteilhafter Ersatz für galvanische Elemente.

Konstante elektromotorische Kraft.

Geringer Gasverbrauch.

Hoher Nutzeffekt.

Keine Dämpfe kein Geruch.

Keine Polarisation, daher keine Erschöpfung.

Betriebsstörungen ausgeschlossen.

Alleiniger Fabrikant: **Julius Pintsch, Berlin O.**, Andreasstr. 72/73.

Fabrik-Marke.

Emil Gundelach,

Gehlberg in Thüringen.

Glasgeräte und Apparate

für

wissenschaftlichen und technischen Gebrauch.

Welt-ausstellung St. Louis höchste Auszeichnung **Grand Prix.**

= Glasröhren. =

Elektrische Vakuum-Röhren

nach Geißler, Crookes, Puluj, Tesla, Moore usw.

Röntgen-Röhren.

(Bis jetzt über 48000 Röntgen-Röhren geliefert.)

Die Firma besteht seit 1859.

Leipziger Glasinstrumentenfabrik F. O. R. GOETZE,

Leipzig, Härtelstr. 4.

Spektralröhren mit allen Gasen, speziell Argon und Helium. D.R.G.M. No. 196772.

Spezialitäten:

Apparate nach Beckmann zur Bestimmung des Molekulargewichtes. **Elektrische Vakuum-Röhren** nach *Geissler, Puluj, Crookes, Goldstein* usw. **Normal-Thermometer** aller Arten nach Bestellung. **Glastechnische Apparate** nach Skizze und Angabe.

Man verlange Listen!

A. E. G.-Funken-Induktoren

für jede gewünschte Funkenlänge.

Quecksilber-Turbinen-Unterbrecher

für Gleichstrom.

Gleichstrom-Turbinen-Unterbrecher,
einfaches Modell.

Quecksilber-Turbinen-Unterbrecher

für Wechselstrom mit Synchronismus-Anzeiger,

ermöglicht das Laden von Akkumulatoren aus Wechselstromnetzen.

Röntgen-Röhren.

Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft

BERLIN.

Dr. Schleussner's Trockenplatten

erfreuen sich auch in wissenschaftlichen Kreisen wegen ihrer hohen **Empfindlichkeit** und **Gleichmässigkeit** einer allgemeinen Beliebtheit.

Spezialitäten: Momentplatten für Astronomische und **Röntgenaufnahmen**, für Aufnahmen fliegender Geschosse, **Microphotographie** und Spectralphotographie. — **Orthochromatische** Platten, **Abziehplatten** für Lichtdruck, Celluloidfolien. — **Rollfilms** für Tageslichtcameras.

Trockenplattenfabrik a. Actien

Dr. C. Schleussner, Aktiengesellschaft in **Frankfurt a. M.**

Koch & Sterzel, Fabrik elektrischer Apparate

Dresden-A.,

Zwickauerstraße 42

Resonanz-Transformatoren (Funken-Transformatoren)

(s. Annalen IV. Folge, Band 14.

Laboratoriums-Transformatoren m. vielfach. Spannungsunterteilung f. alle Nieder- u. Hochspannungen bis 200 000 Volt. Hochspannungs-Gleichrichter. Funkeninduktoren bis 150 cm Schlagweite. Komplette Röntgen-Einrichtungen. Wechselstrom-Gleichrichter System Koch.

Doppelwandige Glasgefäße, Pentanthermometer

bis — 200° C. zur flüssigen Luft,

Quecksilberluftpumpen, Röntgenröhren, ff. Glasschliffe, Marconiröhren usw.

St. Louis 1904 — empfehlen — Goldene Medaille.

R. Burger & Co., Berlin N. 4, Chausseestr. 2 E.

Präcisions-Uhr- und Laufwerke,

sowie Räder, Triebe, Zeigerwellen, schräge Triebe und Zahnstangen

fertigt als Specialität

OTTO LINDIG, Glashütte, Sa.

Günther & Tegetmeyer, Braunschweig.

Werkstatt für wissenschaftliche und technische Präzisions-Instrumente.

Weltausstellung St. Louis 1904 Goldene Medaille.

Transportable Apparate zur Beobachtung der atmosphärischen Elektrizität nach **Elster**. Elektroskope mit innerer Isolation aus Bernstein, Natriumtrocknung und Einrichtung zum parallaxenfreien Ablesen (D.R.G.M.). Apparate zur Messung der Elektrizitätszerstreuung in der Luft. Zambonische Säulen. Hochspannungs-Trockensäulen (D.R.G.M.). Instrumentarien zur Bestimmung der Radioaktivität von Luft- und Bodenproben. Quadrantenelektrometer. Aktinometer (Neukonstruktion). Wasserstrahldupilkatoren nach **Elster** und **Geitel**. Hochspannungselektroskope (**Braun**sches Prinzip) mit innerer Isolation und Natriumtrocknung nach **Elster** und **Geitel**. Transportable Elektronen-Aspirationsapparate nach **Ebert** sowie Zusatzkondensatoren zur Bestimmung der Ionengeschwindigkeiten und des elektrischen Leitvermögens der Luft nach der Methode **Mache**. Kondensatoren nach **Harms** zur Bestimmung der Kapazitäten von Elektrometern.

Julius Peters, Berlin NW. 21, Thurmstr. 4.

Polarisations-Apparate

in allen Konstruktionen für wissenschaftl. u. technischen Bedarf.

Neu! *Neu!*

Calorimeter

nach Berthelot-Mahler,
verbessert nach Dr. Krecker
(gesetzlich geschützt).

Alt, Eberhardt & Jäger, Ilmenau i. Th.

Eigene Hohlglashütte, Lampenblaserein, Glasschleifereien, Holzwarenfabrik, Thermometerfabriken, Präzis.-mechanische Werkstatt, Klempnerei, Schriftflaschenmalerei und Emaillieranstalt.

Glasapparate, Instrumente und Utensilien für wissenschaftlichen Gebrauch und in jeder Ausführung. Hohlglas aller Art.
Einrichtung für Laboratorien an Lehranstalten, Universitäten usw.
Elektrolytische Apparate für Demonstrations- und praktischen Gebrauch.
Elektrische Röhren jeder Art, auch nach besonderen Angaben. Dewargefäße. Apparate für Pflanzenphysiologie.
Standgefäße aller Art für Präparate usw.

Chemische Thermometer, tief- u. hochgradig (bis 550° C.), Ia. fein geeicht, a. widerstandsfähigem, weißbelegtem Glase, gut ablesbar.
Thermometer aller Art und für jeden Zweck.

Glasgefäße aus Spiegelglas für mikroskopischen, spektralanalytischen und speziellen Gebrauch, widerstandsfähig gegen Wasser, Alkohol und Säuren.
Gewissenhafte Ausführung. Nachprüfung in eigenen Laboratorien.
400 Arbeiter.
Glasapparate, Glaskörper, Glasplatten usw. nach besonderen Angaben.

GEORG WESTPHAL,
Celle (Hannover).
Mechanisches Institut
(gegründet 1860).

Wagen und Gewichte für wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke

in vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen.

Wegelin & Hübner, A.-G., Halle (Saale)
Maschinenfabrik und Eisengiesserei

liefern in vorzüglichster Ausführung:

Gestelle für den Halbring-Elektromagnet
nach Dubois, konstruiert von **Professor Dr. Dorn** in **Halle**,

auf fahrbarem Eichenholztisch.

Ermöglichen feine Einstellung horizontal u. vertikal, sowie Drehung des Magneten um eine Vertikalachse.

Besonders zweckmäßig für magneto-optische Beobachtungen.

Weiter: **Filterpressen, Extraktions-Apparate, hydraulische Pressen** und **Eismaschinen** für **Laboratorien.**

Offerten auf gefl. Anfrage.

Man verlange gratis und franko das

Spezialpreisverzeichnis über

Selen-Zellen und Apparate, System Rubmer

von

Rubmer's Physikalischem Laboratorium. Berlin S.W. 48.

D.R.P. 136694, 142871, 146262, 147113, 149858.
D.R.G.M. 161084, 169259, 195160, 201140.

Für die Leistung der Selen-Zellen, System Rubmer, ist wohl die Tatsache am bezeichnendsten, daß es mit Hilfe derselben gelang, eine photophonische Übertragung über eine Entfernung von *16 km* herbeizuführen, ein bisher mittelst Zellen anderen Systems auch nicht nur annähernd erreichtes Resultat.

Ein neuer Erfolg! Herr Prof. Dr. A. Korn-München benutzte für seine neuesten erfolgreichen elektrischen fernphotographischen Versuche über *800 km*, unter Mitbenutzung der Leitung München-Nürnberg-München, Rubmer'sche System Rubmer, ein weiterer schlagender Beweis für deren unübertroffene Güte.

Interferenzspektroskop n. Lummer-Gehrcke, geliefert an die Physikal.-techn. Reichsanstalt.

Neue optische Spezialinstrumente

empfehlen

Franz Schmidt & Haensch, Berlin S. 42,

Prinzessinnenstraße 16.

Preislisten kostenlos.

STRASSER & ROHDE,

Glashütte i. S.

Werkstätten f. Präzisionsuhrmacherei und Feinmechanik. Gegründet 1875.

Weltausstellung Paris 1900 Goldene Medaille. Deutsche Städteausstellung Dresden 1901 I. Preis.

Spezialität: **Präzisionspendeluhren.**

Ausführung von **Uhrwerken** u. **Apparaten** für wissenschaftliche und technische Zwecke. Mikrometertaster $^1/_{200}$—$^1/_{500}$ mm direkt. Ablesg.

Unterzeichneter erbeten hiermit seine kostenlose Zusendung des Preiskataloges der Firma

Franz Schmidt & Haensch, Berlin, Prinzessinnenstrasse 16,

vom September 1900 über Polarisationsapparate mit Kreisteilung als eine unberechtigte Vervielfältigung der betreffenden Textstellen bezw. Abbildungen an.

Julius Peters.

Präcisions-Reisszeuge

Astronomische Uhren, Compensationspendel.

Grand Prix: Paris 1900, St. Louis 1904

Clemens Riefler

Fabrik mathemat. Instrumente

Nesselwang u. **München.**

Gegründet 1841.

Illustrirte Preislisten gratis.

Ferdinand Ernecke

Mechanische Präzisions-Werkstätten

Hoflieferant Sr. Majestät des Deutschen Kaisers.

Königgrätzerstr. 112. **Berlin SW.,** Königgrätzerstr. 112.

Vom 1. Oktober 1905 ab im eigenen Fabrik-Neubau:
Berlin-Tempelhof, Ringbahnstraße 4.

Einrichtungen vollständiger physikalischer und chemischer Kabinette und Laboratorien.

Kostenanschläge auf Wunsch.

Physikalische Apparate.

Projektions-Apparate.

Neu!

Differential- und Doppel-Thermoskop nach Kolbe.

Universal-Schul-Projektions-Apparat Type „NOR".

Langjährige Spezialität: **Starkstromschalttafeln u. fahrbare Schalttische für Stromstärke und Spannungsregulierung.**

Die **Elektr.-Gesellschaft Gebr. Ruhstrat, Göttingen**

fabriziert als Spezialität:

Laboratorium-Widerstände und Meßapparate.

Widerstände für Projektionslampen,
Widerstände für Theaterbeleuchtung,
Graphit- und Glimmer-Widerstände,
Schiefer- und Porzellan-Widerstände

in den verschiedensten Ausführungen für alle Zwecke.

Tausende im Gebrauch.

Man verlange Preislisten und Spezialofferten.

F. Sartorius, Göttingen.

Mechanische Werkstätten zu Göttingen und Rauschenwasser.

Waagen und Gewichte

für wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke.

Specialität:

Analysenwaagen

nur eigener bewährtester Construction.

Man verlange ausdrücklich Original-Sartorius-Waagen, da Nachahmungen in den Handel gebracht werden.

Sartorius' neuer Wärmekasten

zum Brüten von Bacillen und zum Einbetten mikroskopischer Präparate in Paraffin für beliebiges Heizmaterial, unabhängig von Gasleitung, mit vielfach prämiirter Wärmeregulirung.

Patentirt in Deutschland, England, Belgien, Oesterreich-Ungarn etc.

Auf allen beschickten Ausstellungen prämiirt, zuletzt Weltausstellung Brüssel, Diplom d'honneur und Preis 500 Frs., für beste Construction in Feinwaagen.

Kataloge in 3 Sprachen gratis und franco.

Vertreter in allen Ländern.

KRÖPLIN & STRECKER, G. m. b. H.

Hamburg-Altona, am neuen Pferdemarkt

baues als Specialität: **Funkeninduktoren**

ferner: **Demonstrationsapparate für Universitäten und Schulen, Tesla-Apparate, Röntgen-Apparate, Apparate nach Hertz, Lodge und Lecher.**

Stationen für Funken-Telegraphie.

Meßinstrumente, Zündlichtbatterien, Technische Artikel für Industrie und Sport. Funkenvergoldung.

Ausarbeitung und Fabrikation von Neuheiten.

A. Haak, Jena.

Glastechnische Werkstätten.

Thermometer
für
Wissenschaft und Technik,
von —200 bis +575°.

Barometer
mit constantem Nullpunkt,
eigene Construction.

Elektrische Apparate u. Röhren
nach
Geissler, Crookes, Hittorff, Röntgen, Puluj, Hertz, Lenard.

Volumetrische Messinstrumente.

Illustrirte Preislisten zu Diensten.

J. Robert Voss,

Mechaniker,
Berlin N.O. 18, Pallisadenstr. 20.

Specialität:
Influenz-Elektrisir-Maschinen
aller Systeme
(auch die dazu gehörigen Nebenapparate)
und
Metall-Spiral-Hygrometer
in allen Ausführungen.

SIEMENS & HALSKE A.-G.

Wernerwerk, Berlin-Westend,

früher Berliner Werk, Berlin SW., Markgrafenstr. 94.

Präzisions-Wattmeter, -Voltmeter und -Amperemeter für Wechselstrom. Meßeinrichtungen zur Bestimmung der Induktionskonstanten und des Energieverlustes von Wechselstromapparaten. Präzisionsnormale der Selbstinduktion. Zeiger-, Spiegel- und Panzergalvanometer. Meßbrücken, Kompensationsapparate, Zweigwiderstände, Dekadenwiderstände, Kondensatoren.

Unger & Hoffmann, Aktien-Gesellschaft.

Gegründet 1878 DRESDEN-A. 16 Gegründet 1878

Projektionsapparate

für wissenschaftliche Zwecke, für Schulen, Lehranstalten, öffentl. Vorträge.

Sämtl. Gebrauchsartikel für Projektion.

Alle Lichtquellen. Laterndiapositive in reichster Auswahl.

Preislisten und fachmännische Auskunft jederzeit zu Diensten.

Induktoren und Funkentransformatoren

D. R.-P. System Klingelfuss

von bisher **unerreichter Leistungsfähigkeit und Dauerhaftigkeit, von 10—150 cm Funkenlänge.** Wir bauen die Induktoren für **langsame, mittlere und schnelle Eigenschwingungen** entsprechend der Formel $\tau = 2\pi\sqrt{CL}$. Besonders **leistungsfähige Induktoren von 10 cm Funkenlänge** an, zum Laden von **Kondensatoren.**

Universal-Induktoren für physikalische Institute.

Neu! Mechanischer Unterbrecher von hervorragender Leistungsfähigkeit.

Fr. Klingelfuss & Co., Basel (Schweiz)

Lizenzinhaber für Frankreich **J. Carpentier, Paris.**

Illustrierte Preisliste auf Wunsch zu Diensten.

HANS BOAS BERLIN O.

Elektrotechnische Fabrik — Krautstraße 52.

Quecksilber-strahl-Unterbrecher

Neueste vollkommenste Bauart

Neueste vollkommenste Bauart

E. DUCRETET

PARIS — 75, rue Claude-Bernard — PARIS.

Grands-Prix Expositions Universelles | Paris 1889 — Anvers 1894 | Bruxelles 1897 — Paris 1900

Cabinets de physique complets.

Appareils de Mesures électriques.

Télégraphie sans fil Popoff-Ducretet garantie pour les grandes distances. **Téléphone haut-parleur R. Gaillard**, type 1903, R. G. et E. D. Matériels complets Rayons X Röntgen, et courants de haute fréquence.

Photothéodolites de M. le Colonel Laussedat.

Pile primaire du Dr. A. Vinsonneau.

ARTHUR PFEIFFER,

Wetzlar O.

Werkstätten für Präzisionsmechanik und -Optik.

—— Gegründet 1890. ——

Alleinvertrieb und Alleinberechtigung zur Fabrikation der

Patent-Geryk-Öl-Luftpumpen

in Deutschland.

Komplette Pumpeinrichtung für Hand- und Motorbetrieb ($^1/_8$ P.S.).

Durch Patente und Gebrauchsmuster geschützt.

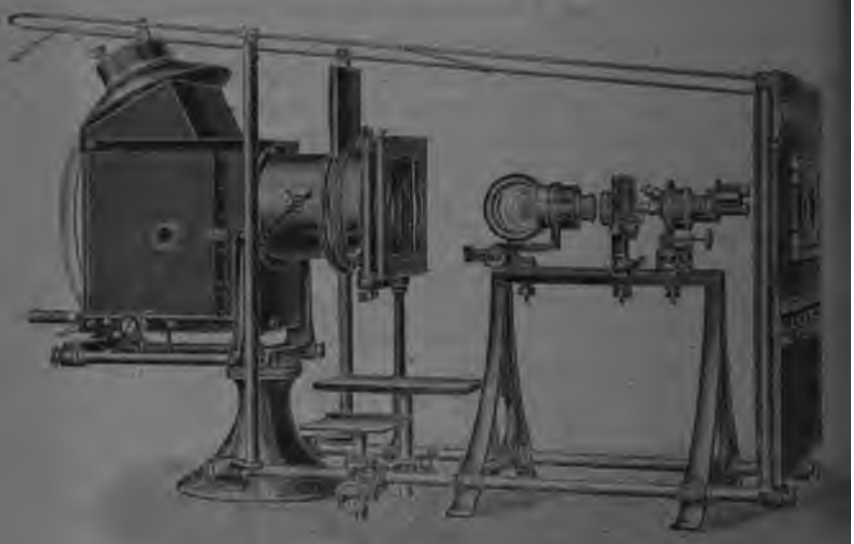
Jederzeit, ohne Vorbereitung, zum Gebrauch fertig.

Die Geryk-Pumpe ist die denkbar **einfachste** und **betriebssicherste** Konstruktion aller Flüssigkeitspumpen und giebt **nach Jahren** noch die **unverminderte** Leistung, wie sie von keiner ähnlichen Konstruktion erreicht wird.

E. LEITZ

Optische Werkstätte

Wetzlar.



Universal-Projektionsapparat

für diaskopische, mikroskopische und episkopische Projektion.

Mikroskope

Mikrotome und mikrophotographische Apparate.

Zweiggeschäfte:

Berlin NW., Luisenstr. 45. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 64.

St. Petersburg, Woskressenski 11.

New York, 30 East 18th Str. **Chicago**, 32—38 Clark Str.

Vertretung für **München**: Dr. A. Schwalm, Sonnenstr. 10.

KEISER & SCHMIDT, Berlin N.,

Johannisstrafse 20.

Neues hochempfindliches Spiegelgalvanometer, Präzisionswiderstände, Meßbrücken, Kompensationsapparate, Präzisions-Ampère- und Voltmeter für Laboratorien und Schalttafeln, **Galvanometer, Funkeninduktoren, Kondensatoren, Rubenssche Thermosäulen, Pyrometer** bis 4000° C., **Elemente.**

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

BESSON, PAUL, Das Radium und die Radioaktivität, allgemeine Eigenschaften und ärztliche Anwendungen. Mit Vorwort von d'Arsonval. Deutsch von W. von Rüdiger. [VIII, 115 Seiten.] 1905. M. 5.80, geb. M. 4.40

Die Radioaktivität der Materie eröffnet ganz neue Perspektiven, nicht nur für den Physiker, sondern auch für den Chemiker, Mechaniker, Philosophen, Physiologen und Mediziner.

Ein größerer Teil des Buches ist den physiologischen und therapeutischen Wirkungen des Radiums gewidmet, so daß sich der Leser auch über diesen Stoff unterrichten kann.

PAUL BUNGE

HAMBURG, Ottostrasse 13.

Nur erste Preise auf sämmtlichen beschickten Ausstellungen.

Bruxelles 1897 — Diplome d'honneur und Extra-Ehrenpreis von Fr. 500.—, Weltausstellung Paris 1900 — Grand Prix.
Weltausstellung St. Louis — Grand Prix.

Mechanisches Institut,

gegründet 1866.

Specialität:

Physikalische und analytische Waagen

in garantirt vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen.

Schnellstschwingende

Waagen für Chemiker.

Preislisten in Deutsch, Französisch und Englisch kostenfrei.

MAX KOHL, Chemnitz i. S

Werkstätte für Präzisionsmechanik,

liefert als langjährige Spezialität:

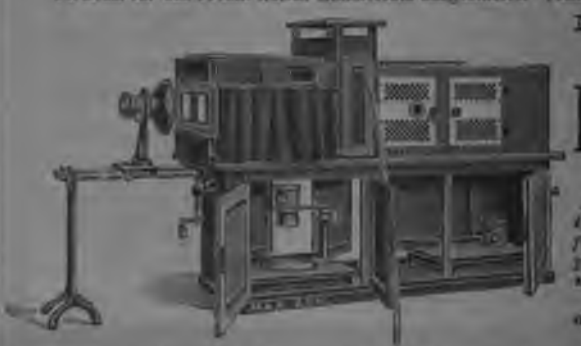
Physikalische und **chemische Einrichtungsgegenstände** für Schulen, wie z. B. **mentiertische** n. Prof. Dr. Weinhold u. Prof. Arendt, **Fensterverdunkelungs lichtverdunkelungen** für Elektromotor- u. Handbetrieb, **Abzugsnischen** mit Gas- Installationsbau **Wandtafelgestelle, Projektionsapparatschirm** mit oder ohne Elektromo

Vollständige Einrichtungen von physikalischen und chemischen Audi

in gediegener, zweckmäßiger Ausführung.

Derartige komplette Einrichtungen wurden jetzt u. a. für das I. Chemische Institut der U Berlin, Hofmann-Haus Berlin, Laborat. f. angew. Chemie der Universität Leipzig, Phys. I Universität Leipzig, Ecole d. Mines du Hainaut, Mons (Belgien), Kommerzschule Bern (Technolog. Institut Tomsk (Sibirien), höhere Masch.-Bauschule Stettin u. v. a. m. gr

Im Auftrage des Reichs-Kommissars habe ich den Hörsaal der Deutschen Unterrichts-A St. Louis für das Preuß. Kultus-Ministerium ausgestattet. Prämiert mit dem Gran



Neu!

Kohl's

Megadias

(gesetzlich gesch

Apparat zur Pro im auffallenden l fallenden Licht, ev projektion, zur P mikroskop. Prüfu Polarisation, Sp analyse, Interfer Beugung des

Vollkommenster Apparat der Gegenwart. ✳ Man verlange Spezial-Pros

IAX KOHL, Chemnitz i. S.

Arbeits-(Praktikanten-)Tische

in allen möglichen Ausführungen,

ganz den jeweiligen örtlichen Verhältnissen angepaßt.

erimentier-Schalttafeln

alen und Laboratorien, als Wandtableau und in Form fahrbarer Tische ausgeführt, gestatten die Verwendung des Stromes städtischer Centralen bis 110, 160, 220 Volt und 20 oder 30 Amp. für alle im Experimentalunterricht vorkommende Arbeiten.

Die Schalttafeln sind für kleine und große Stromstärken bei beliebigen Spannungen von 0,5 bis 110 resp. 220 Volt zu verwenden. Höhere Spannungen als wie eingestellt, treten auch bei Stromunterbrechung nicht auf. — Es ist damit also einem wirklichen, lang gefühlten Bedürfnis abgeholfen.

1a. Referenzen. *Man verlange Special-Prospekt!*

D. D. Thermoskope nach Kolbe

in neuester, verbesserter Ausführung.

Neu! Öl-Luftpumpen Neu!

mit Teleskopkolben, System Kohl, D.R.P.

Die Pumpe erreicht bis auf 0,0000 mm und *verspritzt während des Pumpens kein Öl! Sie eignet sich vorzüglich zum Auspumpen von Röntgen-Röhren.*

Man verlange Special-Prospekt!

Neu! Spinthariskope Neu!

mit Phosphoreszenzschirm und einer kleinen Menge Radiumbromid auf beweglichem Zeiger, um d. außerordentlichen radioaktiven Eigenschaften des Radiums zu zeigen.

Preis M. 12.— u. 28.—.

Radiumbromid

von überraschender Wirkung; chemisch rein.

Preis auf Anfrage.

Weltausstellung St. Louis 1904: Höchste Auszeichnung

Grand Prix und Goldene Medaille,

der Sonderausstellung des Kgl. Preuss. Unterrichtsministeriums in Berlin für die im Regierung ausgestellte Einrichtung eines physikalischen Hörsaales, konnte ja der utschen Unterrichtsausstellung, Abteilung: wissenschaftliche Instrumente,

um für Ausstellung der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, Düsseldorf 1898 ldene Medaillen Leipzig 1897, Weltausstellung Paris 1900, Aussig 1901, Athen 1903.

ausführlichen *Kostenanschlägen, Beschreibungen, Referenzen usw. gratis und franko.*

E. Leybold's Nachfolger, Cöln

Neuer episkopischer Ansatz zu unserem Universal-Projektionsapparat

D.R.G.M.

ermöglicht auf einfachste Weise die Projektion von liegenden oder aufrechtstehenden undurchsichtigen Gegenständen, Zeichnungen, Präparaten und dergl.

Durch diesen neuen Zusatzapparat ist unser

Universal-Projektionsapparat

so weit vervollständigt, daß er sämtliche Vorlesungsversuche bei mäßigen Anschaffungskosten ermöglicht.

Unser Universal-Projektionsapparat ermöglicht die Projektion von Glasbildern, chemischen und physikalischen Versuchen, undurchsichtigen Gegenständen, mikroskopischen Präparaten, und dient ferner zu Versuchen über Spektralanalyse, Interferenz, Beugung, Polarisation und Doppelbrechung durch einfaches Auswechseln von Ansätzen ohne Zuhilfenahme einer optischen Bank.

Diesen Universal-Projektionsapparat haben wir in den letzten 3 Jahren an über 100 Institute geliefert. Zahlreiche Anerkennungen.

Universal-Stativ für Projektionsapparate mit Verlängerungsplatten. Dieselben können nach Wahl an der oberen oder unteren Montageplatte des Stativs befestigt werden (siehe Figur).

Illustrierte Sonderliste über Projektionsapparate wird auf Wunsch zugesandt.

Alleinige Inseratenannahme durch: **Max Gelsdorf, Leipzig-Gohlis, Bismarckstr. 9.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

05. № 9.

ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH
A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 17. HEFT 4.

DER GANZEN REIHE 322. BANDES 4. HEFT.

KURATORIUM:
F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
UND INSBESONDERE VON
M. PLANCK
HERAUSGEGEBEN VON
PAUL DRUDE.

LEIPZIG, 1905.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
ROSSPLATZ 17.

Bezugen auf die „Annalen" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 18 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 45 M.
(Ausgegeben am 24. August 1905.)

Inhalt.

Seite

1. A. Winkelmann. Über die Diffusion naszierenden Wasserstoffs durch Eisen 559
2. Georg Kempp. Die Dämpfung von Kondensatorkreisen mit Funkenstrecke 627
3. John Koch. Bestimmung der Brechungsindizes des Wasserstoffs, der Kohlensäure und des Sauerstoffs im Ultrarot . . . 655
4. W. Matthies. Über die Glimmentladung in den Dämpfen der Quecksilberhalogenverbindungen $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2 . . . 675
5. Richard Thöldte. Der Einfluß der Ionisation auf die Leitungsfähigkeit des Kohärers 694
6. G. Melander. Über eine violette und ultraviolette Strahlung der Metalle bei gewöhnlichen Temperaturen 705
7. Paul Schuhknecht. Untersuchungen über ultraviolette Fluoreszenz durch Röntgen- und Kathodenstrahlen 717
8. O. Lehmann. Die Gleichgewichtsform fester und flüssiger Kristalle 728
9. H. Hausrath. Die Messung kleiner Temperaturdifferenzen mit Thermoelementen und ein Kompensationsapparat mit konstantem kleinen Kompensationswiderstand bei konstant bleibendem Hilfsstrom 735
10. Carl Forch. Die Oberflächenspannung von anorganischen Salzlösungen 744
11. B. Strasser. Über die Bestimmung des Selbstinduktionskoeffizienten von Solenoiden 768
12. U. Bohn. Über die Übereinanderlagerung von Halbschatten; Bemerkung zur Arbeit des Hrn. J. Petri: Einige neue Erscheinungen etc. 772
13. Robert Fürstenau. Über einige Entladungserscheinungen in evakuierten Röhren 775
14. L. Hermann. Zusatz zu der Abhandlung: „Über die Effekte gewisser Kombinationen von Kapazitäten und Selbstinduktionen" 779

Manuskripte sind an den Herausgeber, **Professor Dr. P. Drude**, zu senden. Seine Adresse ist **Berlin N.W. 7**, Neue Wilhelmstr. 16.

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl anzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

1905. № 9.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 17.

1. *Über die Diffusion naszierenden Wasserstoffs durch Eisen; von A. Winkelmann.*[1])

In zwei früheren Arbeiten[2]) habe ich Untersuchungen über die Diffusion von Wasserstoff durch glühendes Palladium und durch glühendes Platin mitgeteilt. Aus den Ergebnissen, welche die Größe der Diffusion in ihrer Abhängigkeit von dem treibenden Druck darstellten, wurde hergeleitet, daß höchstwahrscheinlich nicht molekularer, sondern atomistischer Wasserstoff durch die beiden Metalle hindurchtritt. Es zeigte sich nämlich, daß die durch das glühende Metall diffundierende Menge Wasserstoff — die Diffusion fand aus einem mit Wasserstoff gefüllten Rohr in die freie Atmosphäre statt — nicht proportional dem Druck des Wasserstoffs im Innern des Rohres ist, sondern daß mit abnehmendem Druck im Innern des Rohres die Gasmenge größer wird als sie nach dem Gesetz der Proportionalität des Druckes sein sollte. Es ließ sich aber die diffundierte Gasmenge in ihrer Abhängigkeit vom Gasdruck darstellen unter der Voraussetzung, daß eine Dissoziation des Wasserstoffs eintritt und daß die diffundierte Gasmenge proportional dem Druck der dissoziierten Moleküle ist. Hiernach lag der Gedanke nahe, von vornherein atomistischen Wasserstoff zu verwenden und die Diffusion in ihrer Abhängigkeit vom Druck zu studieren.

Als Metall wurde Eisen verwendet, da von diesem Metall bekannt ist, daß es größere Mengen naszierenden Wasserstoffs als manche andere Metalle bei gewöhnlicher Temperatur hindurchläßt. Die Untersuchung des Eisens hatte ein besonderes Interesse dadurch, daß M. Bellati und S. Lussana[3]) gleich-

1) In der Wüllnerschen Festschrift p. 36. Leipzig 1905 im Auszuge mitgeteilt.

2) A. Winkelmann, Ann. d. Phys. 6. p. 104. 1901; 8. p. 388. 1902.

3) M. Bellati u. S. Lussana, Atti del Reale Istituto Veneto die scienze ser. 7. 1. p. 1173. 1890; ser. 7. 2. p. 987. 1891; Beibl. 15. p. 333. 1891; 18. p. 434. 1894.

falls Diffusionsversuche des naszierenden Wasserstoffs mit einem Eisenzylinder durchgeführt und dabei das merkwürdige Resultat gefunden haben, daß eine Diffusion des Wasserstoffs auch dann noch von außen nach innen eintrat, wenn im Innern des Zylinders ein Druck des Wasserstoffs von 20 Atm. vorhanden war, während die Lösung, die den Eisenzylinder von außen umgab, unter dem Druck von nur 1 Atm. stand. Eine genauere Untersuchung der Diffusion in ihrer Abhängigkeit vom Druck ist von Bellati und Lussana nicht durchgeführt; dagegen suchten sie zu ermitteln, in welcher Weise die Diffusion von der Stromstärke und von der Temperatur abhängt; ich werde später hierauf zurückkommen.

Die folgende Darstellung umfaßt:

1. Apparat.
2. Vorversuche.
3. Abhängigkeit der Diffusion vom Druck im Innern des Rohres.
4. Abhängigkeit der Diffusion vom Druck außerhalb des Rohres.
5. Zusammenfassung und Folgerung; Untersuchung des diffundierten Gases.
6. Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur.
7. Abhängigkeit der Diffusion von der Stromstärke und der wirksamen Potentialdifferenz.
8. Resultate.

1. Apparat.

Ein Glasrohr $a\,b$ (Fig. 1) von 90 cm Länge, das in Millimeter geteilt war, trug oben ein seitliches, mit einem Hahn c versehenes Rohr, welches mit der Quecksilberpumpe verbunden war, und stand unten bei a in einem größeren Gefäß, das mit Quecksilber gefüllt war. An dem umgebogenen Ende des Glasrohres war bei d ein Eisenrohr durch Siegellack festgekittet. An das unten geschlossene Eisenrohr war oben ein Draht f angelötet. Das Eisenrohr tauchte in ein Glasgefäß; letzteres stand, um die Konstanz der Temperatur besser zu sichern, in einem weiteren Metallgefäß (in der Figur nicht gezeichnet). Das Glasgefäß war bis zu $^2/_3$ seiner Höhe mit Wasser gefüllt,

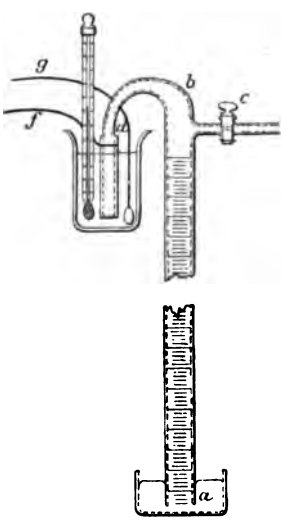


Fig. 1.

dem so viel Natronlauge zugesetzt war, daß sich eine 1 proz. Lösung gebildet hatte. Das Metallgefäß war ebenfalls mit Wasser gefüllt. Um die Verdunstung möglichst zu verkleinern, wurde in manchen Fällen in beiden Gefäßen auf das Wasser eine Schicht von flüssigem Paraffin geschichtet. In das Glasgefäß tauchte ferner ein Platindraht *g*, der unten mehrfach umgebogen oder mit einer Platinplatte verbunden war. Ein elektrischer Strom, dessen Stärke durch ein Präzisionsamperemeter, das 0,001 Amp. abzulesen gestattete, gemessen wurde, wurde so durchgeleitet, daß das Eisenrohr Kathode wurde.

Das Eisenrohr hatte eine Länge von 20,1 cm, einen Durchmesser von 1,0 cm; die Wandstärke war 0,0451 cm. Das Eisenrohr tauchte 7 cm tief in die Lösung.

2. Vorversuche.

Um zunächst die Dichtigkeit des Apparates zu prüfen, wurde derselbe mit der Pumpe leer gepumpt und nach Abschluß des Hahnes *c* sich selbst überlassen; ebenso wurde verfahren, nachdem der Strom die Lösung durchflossen hatte. Es zeigte sich hierbei folgendes: Vor Verwendung des Stromes hatte der Apparat keine Änderung der Stellung der Quecksilberkuppe in der Röhre *b a* nach Verlauf vieler Stunden gezeigt. War der Strom aber tätig gewesen, so zeigte sich nach Aufhören des Stromes jedesmal, daß die Quecksilberkuppe in dem Rohre etwas sank. Da diese Tatsache als Undichtigkeit des Apparates gedeutet wurde, wurde der Apparat auseinander genommen und neu gekittet. Wie man aber später konstatieren konnte, war die Ursache der eben angegebenen Erscheinung keine Undichtigkeit des Apparates; vielmehr wurde der von dem Eisenrohr während des Stromdurchganges absorbierte Wasserstoff nach Aufhören des Stromes allmählich wieder abgegeben und drang so teilweise in das Vakuum. Im folgenden ist eine Versuchsreihe angegeben, aus der dies hervorgeht und die gleichzeitig zeigt, daß, wie zu erwarten war, bei höherer Temperatur die Gasabgabe des Eisenrohres schneller erfolgt als bei tieferer Temperatur. Der Apparat wurde jedesmal nach der in der Tabelle angegebenen Versuchsdauer von *T* Stunden von neuem leer gepumpt.

Tabelle I.

Nummer des Versuches	Stromstärke in Amp.	Temp. der Lösung	Dauer des Versuches in Stunden T	Die Quecksilberkuppe ist gefallen während T Stunden cm	Die Quecksilberkuppe ist gefallen während 1 Stunde cm
1	1,3	20°	3,3	1,26	0,381
2	1,3	20	1,0	0,71	0,71
3	1,3	20	1,0	0,88	0,88
4	0	20	0,75	0,27	0,36
5	0	20	0,50	0,10	0,20
6	0	20	14,0	0,64	0,046
7	0	56	1,6	0,14	0,088
8	0	56	1,6	0,06	0,038
9	0	20	20,6	0,31	0,015
10	0	60	2,2	0,09	0,041
11	0	60	3,75	0,06	0,016
12	0	20	17,75	0,09	0,0051
13	0	60	6,7	0,05	0,0077
14	0	60	1,75	0,01	0,0058
15	0	60	15,0	0,02	0,0013
16	0	60	23,0	0,00	0,0000

In den ersten drei Versuchen, wo die Stromstärke 1,3 Amp. war, wächst die pro Stunde austretende Gasmenge mit wachsender Zeit, weil der stationäre Zustand noch nicht eingetreten ist. Von dem vierten Versuch an war die Stromstärke gleich Null; die austretende Gasmenge nimmt bei konstanter Temperatur von 20° mit wachsender Zeit ab. Die Temperatursteigerung von 20° auf 56° (Versuch 7) läßt die austretende Gasmenge wieder wachsen; dies wiederholt sich später zweimal (10. und 13. Versuch). Erst nach Verlauf von 86 Stunden ist die Gasabgabe des Eisenrohres gleich Null bez. so klein geworden, daß sie innerhalb 23 Stunden nicht zu erkennen war.

3. Die Abhängigkeit der Diffusion vom Druck im Innern des Rohres.

Nachdem mehrere Tage der Strom bei annähernd konstanter Temperatur gewirkt hatte, um einen stationären Zu-

stand eintreten zu lassen, wurde folgender Versuch ausgeführt. Das Rohr wurde leer gepumpt und dann täglich einmal in annähernd 24 Stunden Zeitdifferenz die Stellung des Quecksilberniveaus im Rohr nebst Temperatur und Barometer abgelesen. Da das Rohr vorher kalibriert war, konnte man das Volumen des eingetretenen Gases für jede Ablesung bestimmen.

Die Stromstärke war 0,33 Amp., die Temperatur der Lösung 42,0°, die Temperatur des Gases außerhalb des Metallgefäßes 20,0°; der Querschnitt q des Rohres 0,61 qcm. Die Angaben der folgenden Tabelle sind unmittelbar verständlich.

Tabelle II.

Apparat 1.

Nr.	Barometer in cm P	Druck des diffundierten Gases in cm a	Volumen des diffundierten Gases in ccm $(V + q \cdot a)$	Zeit, die verstrichen ist bis zur Erreichung des Druckes a in Stunden T	A_1 nach Gleichung (1)	A_2 nach Gleichung (2)
1	73,46	16,11	33,56	22,4	0,380	0,328
2	73,00	27,73	40,94	46,7	0,433	0,333
3	73,20	37,18	46,58	70,7	0,494	0,335
4	73,80	45,23	51,12	94,7	0,554	0,330
5	74,30	52,18	55,06	118,9	0,626	0,325
6	74,00	59,08	59,45	144,7	0,760	0,328
7	74,28	64,76	62,81	167,5	0,927	0,327
8	74,17	70,45	66,34	191,0	1,333	0,330

Um die in vorstehender Tabelle enthaltenen Resultate, die die diffundierte Gasmenge zu berechnen gestatten, zu diskutieren, kann man von zwei verschiedenen Voraussetzungen ausgehen.

1. Die durchtretende Gasmenge ist proportional der Druckdifferenz des Wasserstoffs an der äußeren und inneren Wandung des Eisenrohres. Setzt man den äußeren Druck P gleich dem jeweiligen Druck der Atmosphäre, so kann man denselben in erster Annäherung als konstant betrachten. Der Druck des Wasserstoffs im Innern des Rohres ist zu Beginn des Versuches Null und wächst allmählich mit fortschreitender Zeit. Ist dieser innere Druck zur Zeit t gleich x, so ist die Druck-

differenz von außen und innen gleich $(P - x)$ und die in der Zeit dt durchtretende Gasmenge ist

$$C(P - x)\,dt,$$

wo C eine Konstante ist, die von den geometrischen Dimensionen des Rohres etc. abhängt.

Nach Verlauf der Zeit t ist die abgeschlossene Gasmenge

$$\frac{c \cdot x(V + x \cdot q)}{76\,(1 + \alpha\,\tau)}.$$

Hier bedeutet, wie oben, x den Druck des Gases im Rohr; V ist das Volumen des leeren Raumes zu Anfang des Versuches, q ist der Querschnitt des Rohres, $(V + x\,q)$ also das Volumen des abgeschlossenen Gases, τ ist die Temperatur des Gases, c das Gewicht von 1 ccm Wasserstoff bei 0° und 76 cm Druck. Die in der Zeit dt durchtretende Gasmenge ist deshalb:

$$\frac{c(V + 2\,x\,q)\,dx}{76\,(1 + \alpha\,\tau)}.$$

Daher hat man

$$\frac{c(V + 2\,x\,q)\,dx}{76\,(1 + \alpha\,\tau)} = C.(P - x)\,dt.$$

Integriert man diese Gleichung zwischen den Grenzen 0 und T für t, und 0 und a für x, so erhält man:

$$(1)\quad (V + 2\,P\,q)\log \text{nat} \cdot \frac{P}{P - a} - 2\,q\,a = \frac{C \cdot 76 \cdot (1 + \alpha\,\tau)}{c} \cdot T = A_1 . T.$$

wo A_1 eine Konstante bezeichnet.

Berechnet man nach dieser Gleichung die Konstante A_1 für die einzelnen Versuche der Tab. II, so erhält man die Werte, die in der vorletzten Vertikalreihe der Tabelle stehen. Man sieht, daß A_1 nicht annähernd konstant ist, sondern mit wachsendem Gasdruck a im Innern des Rohres ganz beträchtlich zunimmt: der letzte Wert für $A_1 = 1{,}333$ ist mehr als dreimal so groß, als der erste 0,380. Es folgt hieraus, daß die der Gleichung (1) zugrunde liegende Annahme, nach welcher die durchtretende Gasmenge proportional der Druckdifferenz $(P - x)$ ist, nicht zutrifft.

2. Wenn das Gas in atomistischer Anordnung durch die Metallwand geht und nach dem Durchtritt im Innern des Rohres sich zu Molekülen vereinigt, so ist der Gegendruck, den die Atome von innen her erfahren, gleich Null zu setzen.

Die Druckdifferenz von außen und innen ist deshalb konstant gleich dem äußeren Druck P, und man erhält die einfache Gleichung

$$\frac{c(V + 2xq)\,dx}{76(1 + \alpha\tau)} = C.P.dt,$$

deren Integral ist:

$$(2) \qquad \frac{(V + aq)x}{P} = \frac{C}{c} \cdot 76 \cdot (1 + \alpha\tau) \cdot T = A_2 \cdot T.$$

Berechnet man nach dieser Gleichung die Konstante A_2 aus den einzelnen Versuchen der Tab. II, so erhält man die Werte, die in der letzten Vertikalreihe angegeben sind. Ein Gang derselben mit wachsendem Druck im Innern ist nicht zu erkennen; sämtliche Werte liegen zwischen 0,325 und 0,335. Die Differenzen der Werte von A_2 sind hauptsächlich durch Schwankungen der Temperatur der Lösung und des Gases zu erklären. Da das Eisenrohr teilweise in der warmen Lösung steckte, läßt sich, selbst wenn die Temperatur der Lösung ganz konstant gewesen wäre, die mittlere Temperatur der Gasmasse nicht genau bestimmen; es wurde deshalb von einer Korrektur für die Temperatur ganz abgesehen. Jedenfalls kann man aus der obigen Berechnung den Schluß ziehen, daß die Gleichung (2) die Versuche gut darstellt.

Ein zweiter Apparat, der ein Eisenrohr gleicher Größe besaß, lieferte folgende Resultate.

Die Stromstärke war 0,33 Amp., die Temperatur der Lösung 42,0°, die Temperatur des Gases 20,0°, der Querschnitt q des Rohres 0,575 qcm.

Auch die Versuche der Tab. III zeigen durch die Übereinstimmung der Werte von A_2, daß durch die Gleichung (2) die Beobachtungen dargestellt werden.

Es möge hier gleich bemerkt werden, daß die Diffusionsgeschwindigkeit unter scheinbar gleichen äußeren Umständen Änderungen erfahren kann, die nicht unbedeutend sind. So wurde z. B. für den Apparat 2 unter den gleichen Bedingungen wie bei den Versuchen in Tab. III bei einer anderen Versuchsreihe für die Konstante A_2 der Mittelwert 0,288 gefunden, während die Tab. III den um 9 Proz. größeren Wert 0,315 liefert. Die Ursache für diese Differenz wird vermutlich in einer Oberflächenänderung des Eisenrohres liegen. Auch

Tabelle III.

Apparat 2.

Nr.	Barometer in cm P	Druck des diffundierten Gases in cm a	Volumen des diffundierten Gases in ccm $(V + q \cdot a)$	Zeit, die verstrichen ist bis zur Erreichung des Druckes a in Stunden T	A_2 nach Gleichung (2)
1	74,37	13,40	38,80	22,2	0,315
2	74,77	24,40	44,92	46,5	0,315
3	74,96	33,59	50,09	70,7	0,317
4	75,71	49,04	58,58	119,9	0,318
5	75,58	54,31	61,62	140,7	0,315
6	75,51	60,82	65,54	167,6	0,315
7	75,41	65,44	68,15	189,3	0,313
8	75,23	70,36	71,07	213,6	0,311

Bellati und Lussana haben solche Veränderungen (in noch viel stärkerem Maße) gefunden, die sie auf Oberflächenänderungen zurückführen. Ferner haben die genannten Forscher, wie schon in der Einleitung angegeben, gezeigt, daß selbst, wenn im Innern des Rohres ein Druck von 20 Atm. herrscht, noch eine Diffusion des naszierenden Wasserstoffs entgegen diesem Druck von außen nach innen stattfindet.

Um zu untersuchen, ob auch bei stärkeren Drucken, als etwa 70 cm (vgl. Tab. III), im Innern des Rohres noch die Gleichung (2) genügt, wurde an das Versuchsrohr unten bei a eine Röhre angeschmolzen und in die Höhe gebogen, so daß das Rohr unten die U-Form erhielt. Man konnte so zu Drucken gelangen, die größer als eine Atmosphäre waren. Hätte man nun die Versuche mit dem Innendruck Null begonnen und die höchsten Drucke durch Diffusion herbeigeführt, so hätten die Versuche sehr lange Zeit in Anspruch genommen und eine etwaige Änderung der Größe A_2 in Gleichung (2) könnte ebensowohl durch eine Änderung der Oberflächenbeschaffenheit des Eisenrohres, wie auch durch den größeren Druck bei den späteren Versuchen bedingt sein. Es wurde deshalb zunächst das Rohr leer gepumpt und der Versuch in der gleichen Weise wie früher bis zu dem Druck von 30 cm fortgeführt; dann

wurde aus einem Gasentwickelungsapparat Wasserstoff in den Apparat eingelassen bis zu dem Druck von 75 cm und darauf die Beobachtung fortgesetzt, bis der Druck auf 89 cm gestiegen war. Die Resultate waren folgende.

Die Stromstärke war 0,16 Amp., die Temperatur der Lösung 40,5. Die Temperatur des Gases wurde durch ein an der Glasröhre angelegtes Thermometer bestimmt und ist in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle IV.

Apparat 1.

Nr.	Barometer in cm P	Druck des Gases in cm a	Volumen des Gases im Rohr in ccm V'	Temperatur des Gases τ	Zeit, die verstrichen ist bis zur Erreichung des Druckes a in Stunden T	A' nach Gleichung (3) bez. (3a)
1	74,44	9,71	26,51	18,5	23,6	0,137
2	74,64	17,51	29,01	18,0	47,9	0,133
3	74,75	25,03	31,45	18,0	75,1	0,132
4	74,40	30,24	33,28	18,0	95,8	0,132
5	74,44	75,79	48,14	19,5	0	—
6	74,65	79,19	49,19	19,5	23,6	0,131
7	74,75	83,68	50,61	20,5	54,3	0,131
8	75,12	86,20	51,31	19,7	73,0	0,131
9	75,21	89,10	52,22	19,0	94,9	0,132

In dem vorliegenden Fall läßt sich das Volumen des Gases nicht wie früher, durch $(V + q \cdot a)$ berechnen, weil das untere Quecksilberniveau nicht konstant ist. Aus den Ablesungen ergibt sich aber das Volumen unmittelbar mit Hilfe der Kalibrierungstabelle; es ist oben mit V' bezeichnet. Um den Einfluß der Temperatur zu berücksichtigen, erhält man die Gleichung:

$$\frac{V' \cdot a}{P(1 + \alpha\,\tau)} = \frac{C}{c} \cdot 76 \cdot T' = A' \cdot T. \tag{3}$$

Nach dieser Gleichung sind die vier ersten Beobachtungen der Tab. IV berechnet.

Für die späteren Beobachtungen bei stärkerem Innendruck hat man

$$\left\{\frac{V_2' \cdot a_2}{1+\alpha\,\tau_2} - \frac{V_1' \cdot a_1}{1+\alpha\,\tau_1}\right\}\frac{1}{P} = A'(T_2 - T_1). \tag{3a}$$

Die Werte mit dem Index (1) beziehen sich auf den Versuch Nr. 5, die Werte mit dem Index (2) auf die Versuche Nr. 6 bis 9. Man hat deshalb für das Resultat A' des Versuches Nr. 6 in Zahlen:

$$\left\{\frac{49{,}19 \,.\, 79{,}19}{1+\alpha \,.\, 19{,}5} - \frac{48{,}14 \,.\, 75{,}79}{1+\alpha \,.\, 19{,}5}\right\}\frac{1}{74{,}65} = A' \,.\, 23{,}6.$$

In der Tab. IV stimmen die Werte von A' in den ersten Versuchen (Nr. 1—4) hinreichend mit den Werten der letzten Versuche (Nr. 5—9), bei denen der Druck des Gases im Innern des Rohres bis 89 cm ansteigt, überein. Hieraus geht hervor, *daß die Diffusionsgeschwindigkeit unabhängig ist von der Größe des Druckes, den der im Innern des Rohres befindliche Wasserstoff besitzt*; es ist dies nachgewiesen für Innendrucke von 0 bis 89 cm Quecksilber.

4. Die Abhängigkeit der Diffusion vom Druck, der außerhalb des Rohres herrscht.

Es ist im vorigen nachgewiesen, daß der Druck, den der Wasserstoff im Innern des Apparates besitzt, keinen merkbaren Einfluß auf die Diffusionsmenge ausübt. In der Gleichung (2) stellt

$$(V + a\,q)$$

das diffundierte Gasvolumen in Kubikzentimetern dar, das unter dem Drucke von a cm Quecksilber steht. Wenn deshalb die Temperatur konstant bleibt, wie es tatsächlich der Fall war, so ist

$$(V + a\,q)\,a$$

der diffundierten Gasmenge proportional. Die Gleichung (2) liefert

$$(V + a \,.\, q)a = A_2 \,.\, P \,.\, T. \tag{2}$$

Die diffundierte Gasmenge ist hiernach der Zeit T und dem äußeren Druck P proportional. Die Größe P ist bei den bisherigen Versuchen fast konstant, da sie gleich dem Atmo-

sphärendruck gesetzt ist, der nur wenig variierte. Die bisherigen Versuche beweisen also *nur*, daß die diffundierte Gasmenge proportional der Zeit und unabhängig von dem Drucke ist, der im Innern des Rohres herrscht.

Um zu erfahren, wie sich der äußere Druck verhält, wurde folgende Anordnung getroffen. Ein Glasgefäß *A A*, das bis *B B* die früher erwähnte einprozentige Lösung enthielt, wurde durch einen Kork, der drei Durchbohrungen besitzt, luftdicht abgeschlossen. Das mittlere Rohr *C D* ist das früher benutzte

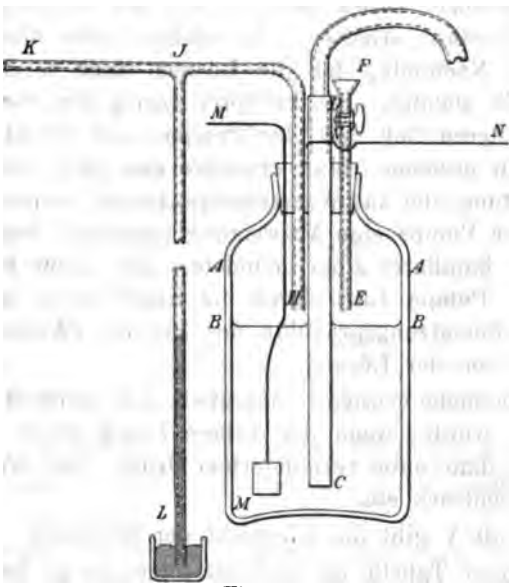


Fig. 2.

Eisenrohr, das zur Diffusion dient; es ist oben mit dem Glasrohr verbunden, das nur teilweise in der Zeichnung wiedergegeben ist. Das Rohr *E F* besteht aus Glas, dasselbe kann oben geschlossen werden; es hat den Zweck, Lösung in *A A* nachzufüllen und eventuell Luft zuzulassen. Das Rohr *H J K* hat eine Abzweigung *J L* nach unten, die als Manometer benutzt wurde. Das offene Ende *K* führt zu einer Wasserpumpe. *M M* ist ein Platindraht, der unten eine Platinplatte trägt; *M M* führt den Strom in die Lösung. Der Draht *N N* ist an das Eisenrohr *C D* angelötet und führt den Strom aus der

Lösung. Der Apparat AA befand sich in einem größeren Gefäß (in der Figur nicht gezeichnet), das mit Wasser gefüllt war.

Wenn die Wasserpumpe in Gang gesetzt wurde, trat über der Lösung BB Druckverminderung ein; die Größe des noch vorhandenen Druckes konnte durch das Manometer JL bestimmt werden. Der einzelne Versuch nahm lange Zeit in Anspruch und es war wünschenswert, daß während dieser Zeit der Druck über der Lösung sich möglichst wenig änderte. Ein sehr geringer Druck ließ sich mit der Wasserpumpe annähernd konstant erhalten; ein solcher bietet aber dadurch bedeutende Nachteile, daß die Lösung stark verdampft und sich deshalb abkühlt. Ein mittlerer Druck von etwa $^1/_2$ Atm. war für längere Zeit mit der Pumpe nicht direkt genügend konstant zu erzielen. Man erreichte dies aber dadurch, daß in der Leitung, die zur Wasserpumpe führte, in unmittelbarer Nähe dieser Pumpe eine Abzweigung eingesetzt wurde, die in ein langes, kapillares Rohr mündete. Bei dieser Einrichtung saugte die Pumpe Luft durch die Kapillare an und gleichzeitig die Zersetzungsprodukte des Stromes (Wasserstoff und Sauerstoff) von der Lösung.

Die Versuche wurden so angestellt, daß zuerst die Diffusion beobachtet wurde, wenn der äußere Druck gleich dem Luftdruck war, dann unter vermindertem Druck, dann wieder unter Atmosphärendruck etc.

Die Tab. V gibt die Übersicht der Resultate.

Zu dieser Tabelle ist zunächst folgendes zu bemerken.

Das in der letzten Vertikalreihe angegebene reduzierte Volumen, daß das pro Stunde diffundierte Gasvolumen angibt, ist nach der Formel berechnet:

$$\frac{v \cdot p}{(1 + \alpha\, \tau)\, 76 \cdot T},$$

wobei $\tau = 18{,}0^0$ war.

Die Stromstärke ist, wie die Tabelle angibt, während der ganzen Versuchsdauer konstant und gleich 0,28 Amp.

Die Temperatur der Lösung sollte auch konstant sein, sie schwankt aber um 28° C., der Maximalwert ist 30,5° bei Nr. 5; der Minimalwert ist 26,5° bei Nr. 13.

Tabelle V.

Rohr 3.

Nr. d. Versuches	Vol. des diff. Gases in ccm v	Druck d. diff. Gases in cm p	Temp. d. Lösung, in der das Eisen steht	Diffusionszeit in Stunden T	Stromstärke in Amp.	Äußerer Druck auf Lösung in cm P	Diffund. Vol. pro Stunde, red. auf 0° und 76 cm, in ccm
1	27,09	11,53	28,0	1,7	0,28	74,8	2,34
2	44,02	64,12	28,0	14,8	0,28	75,4	2,35
3	26,12	9,48	27,5	1,2	0,28	38,4	2,45
4	29,75	20,54	28,5	3,0	0,28	38,4	2,47
5	33,65	30,02	30,5	5,1	0,28	75,4	2,60
6	44,75	65,31	27,5	14,6	0,28	75,7	2,47
			Hier eine längere Pause ohne Strom.				
7	47,62	74,63	28,0	18,0	0,28	74,9	2,44
8	26,70	10,32	29,0	1,4	0,28	35,8	2,43
9	36,09	38,89	28,5	7,1	0,28	36,8	2,44
10	45,00	66,40	27,0	15,3	0,28	36,9	2,41
11	28,53	16,14	27,0	2,3	0,28	75,1	2,47
12	37,34	42,90	29,0	7,8	0,28	75,1	2,53
13	52,33	91,00	26,5	24,1	0,28	75,0	2,47

Nach Vollendung des Versuches Nr. 6 wurde der Strom abgestellt und die in den Apparat eintretende Gasmenge beobachtet; es traten ein

in der ersten Stunde: 0,736 ccm auf 0° und 76 cm Druck red.
„ „ zweiten „ 0,310 „ „ 0° „ 76 „ „ „
„ „ achten „ 0,0528 „ „ 0° „ 76 „ „ „
„ den ersten 8 Stunden im ganzen 1,693 ccm.

Dann wirkte der Strom von 0,28 Amp. während 22 Stunden, ehe eine konstante Diffusion eintrat; hierauf ergab sich fast der gleiche Wert wie früher; der Versuch Nr. 7 beweist dies.

Nach dem Versuch Nr. 7 wurde die Wasserpumpe wieder in Gang gesetzt, so daß die Diffusion unter dem verminderten Druck $P = 35{,}8$ cm bis 36,9 cm während mehr als 23 Stunden stattfand.

Nach Vollendung des Versuches Nr. 13 wurde der Strom abgestellt, die Temperatur der Lösung aber konstant gehalten

um die Dichtigkeit des Apparates zu prüfen. Nach Ablauf von 24 Stunden drang in den Apparat pro Stunde nur mehr 0,000236 ccm; in dieser kleinen Zahl liegt der Beweis, daß der Apparat dicht geblieben; denn die schließlich noch eintretenden kleinen Mengen kommen ebenso wie die größeren Mengen unmittelbar nach Abstellung des Stromes aus der Wendung des Eisens, wo sie absorbiert waren.

Die Versuche der Tab. V unterscheiden sich im wesentlichen nur durch den Druck P, der auf der Lösung lastet; die Nummern 1 und 2, ferner 5—7 und 11—13 sind unter dem Druck einer Atmosphäre (es schwankte der Druck zwischen 74,8 und 75,7 cm) angestellt; die Versuche Nr. 3 und 4, dann 8—10 liefern die Resultate unter dem Druck von etwa $^1/_2$ Atm. (der Druck lag zwischen 38,4 und 35,8 cm). Trotz dieser Druckänderung im Verhältnis von 1 zu $^1/_2$ ist das pro Stunde diffundierte Volumen (vgl. die letzte Vertikalreihe) das gleiche. Die Versuche sind in der gleichen Reihenfolge angestellt, wie sie in Tab. V angegeben sind. Um den Einfluß etwaiger Änderungen des Eisenrohres zu eliminieren, vergleicht man am besten das Resultat bei dem kleineren Druck, abgeleitet aus Nr. 3 und 4, mit den Resultaten bei dem größeren Druck, die den Versuchen Nr. 3 und 4 vorangehen und nachfolgen; ebenso bei den späteren Versuchen. Das Gewicht der einzelnen Versuche ist proportional der Diffusionszeit T. Hat man deshalb eine Reihe von Versuchen, die die Volumina $v_1, v_2 \ldots$ mit den zugehörigen Zeiten $T_1, T_2 \ldots$ ergeben haben, so erhält man das Mittel durch die Formel

$$\frac{v_1 . T_1 + v_2 T_2 + \ldots}{T_1 + T_2 + \ldots} . \tag{4}$$

Man findet so folgende Resultate:

Tabelle Vb.

Mittelwerte aus den Versuchen Nr.	Äußerer Druck in cm P	Diffund. Volumen pro Stunde, auf 0° und 76 cm red., in ccm
1, 2, 5, 6	75,3	2,43
3, 4	38,4	2,46
7, 11, 12, 13	75,0	2,47
8, 9, 10	36,5	2,42

Diese Zusammenstellung zeigt deutlich, daß die diffundierte Menge sich nicht in erkennbarer Weise ändert, wenn der äußere Druck von einer Atmosphäre auf eine halbe reduziert wird.

5. Zusammenfassung der Resultate und Folgerung; Untersuchung des diffundierten Gases.

Das in der Lösung befindliche Eisenrohr diente bei der Stromzuführung als Kathode, so daß sich Wasserstoff an der äußeren Oberfläche des Rohres entwickelte. Wenn dies geschah, trat alsbald eine Diffusion des Wasserstoffs durch das Rohr von außen nach innen ein; nach genügend langer Zeit, wenn das Eisenrohr den vorliegenden Verhältnissen entsprechend sich mit Wasserstoff gesättigt hatte, stellte sich ein stationärer Zustand her, bei dem pro Zeiteinheit eine konstante Gasmenge durch das Rohr nach innen diffundierte. Man konnte den Gasdruck im Innern des Rohres von 0 bis 89 cm Quecksilber ändern; ferner war es möglich, den äußeren Druck, der auf der Lösung, in welcher das Eisenrohr stand, lastete, innerhalb der Grenzen von einer bis zu einer halben Atmosphäre zu variieren. Beide Arten von Druckänderungen hatten keinen erkennbaren Einfluß auf die Diffusionsmenge. Aus diesen Tatsachen ergeben sich zunächst Folgerungen negativer Natur; nämlich

a) Bezeichnet man den äußeren Druck, der auf der Lösung lastet, mit P, den Gasdruck im Innern des Apparates mit x, so ist die treibende Druckdifferenz nicht gleich $(P-x)$; denn die Größe von x ist innerhalb weiter Grenzen ohne Einfluß auf die Diffusionsmenge; selbst wenn x größer als P ist, wird die Diffusionsmenge hiervon nicht berührt.

b) Die unter a) hervorgehobene Unabhängigkeit der Diffusionsmenge von dem im Innern des Apparates herrschenden Druck könnte man dadurch erklären, daß man annimmt: nur die Ionen des Wasserstoffs gehen durch die Metallwandung des Rohres; im Innern des Apparates ist der Gegendruck gegen die Ionen — weil dort nur Moleküle vorhanden sind — als Null zu betrachten; an der äußeren Wandung des Rohres ist der Druck gleich dem jeweiligen Barometerstand. Bezeichnet man den letzteren mit P, so ist also die treibende Druckdifferenz gleich P. Um diese Auffassung zu prüfen, sind einige Versuchsgruppen (vgl. § 4) ausgeführt, bei denen nur

der äußere Druck (und zwar im Verhältnis von 1 zu $^1/_3$) geändert wurde. Es zeigte sich, daß die Diffusionsmenge unabhängig von der Größe des äußeren Druckes P war; die treibende Druckdifferenz ist also auch nicht gleich P, und die Annahme, daß nur die Ionen durch die Metallwandung gehen, findet in den Versuchen keine Stütze.[1])

Aus a) und b) folgt, daß der treibende Druck ganz anderer Art ist, wie man zuerst anzunehmen geneigt ist. Bezeichnet man den äußeren Druck (nicht Atmosphärendruck), der den Wasserstoff in das Eisenrohr hineintreibt, mit y, den Druck, der im Innern des Rohres herrscht und als Gegendruck wirkt, mit x, so ist die wirksame Druckdifferenz $(y - x)$. Da die Größe von x (nach den obigen Versuchen bis 89 cm Quecksilber) keinen erkennbaren Einfluß auf $(y - x)$ ausübt, so muß y sehr groß sein. Nimmt man an, daß die Endresultate keine Versuchsfehler enthalten, die größer als 2 Proz. sind, so muß y wenigstens 4450 cm Quecksilber, oder wenigstens 58 Atm. groß sein. Hierdurch wird es auch verständlich, daß die Versuche keinen Einfluß erkennen lassen, wenn der äußere Luftdruck auf die Hälfte vermindert wird. Auf die Entstehung des hier mit y bezeichneten Druckes komme ich später zurück.

Es schien nicht ohne Interesse, das diffundierte Gas in bezug auf seine Reinheit zu untersuchen. Es geschah dies durch die Bestimmung der Wärmeleitung mit Hilfe eines Glasapparates, der ebenso konstruiert war wie die früher von mir benutzten Apparate[2]), mit denen die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur ermittelt war. Die Dimensionen des Apparates waren etwas andere, als die dort angegebenen, was aber hier ohne Bedeutung ist. Um die Füllung des Apparates mit dem diffundierten Gas zu erreichen, war hinter dem Hahn c (vgl. Fig. 1) eine Abzweigung angebracht, die zu dem Apparat führte. Nach vollendeter Füllung wurde der Apparat von der Abzweigung abgeschmolzen und dann die

1) W. Nernst u. A. Lessing (Gött. Nachr. 1902. p. 146) haben gezeigt, daß durch Palladium nicht bloß das durch Elektrolyse (Wasserstoff) erzeugte Potential, sondern auch das durch gasförmigen gegen das Palladium geleiteten Wasserstoff hervorgebrachte Potential diffundiert.

2) A. Winkelmann, Wied. Ann. 44. p. 177. 1891.

Wärmeleitung in siedendem Wasser untersucht. Nachdem dies geschehen war, wurde der Apparat mit möglichst reinem Wasserstoff, der aus einem Wasserstoffentwickelungsapparat stammte, gefüllt und gleichfalls die Wärmeleitung des Inhaltes untersucht. Das Resultat war folgendes. Die Beobachtungen sind nach der Formel (2), die auf p. 187, l. c., für $v \cdot \log e$ angegeben ist, berechnet.

Als Mittel aus drei Beobachtungen, die mit dem diffundierten Gas ausgeführt waren, ergab sich

$$v \cdot \log e = 0{,}0011689,$$

während für den Wasserstoff aus dem Wasserstoffentwickelungsapparat als Mittel aus vier Beobachtungen sich fand

$$v \cdot \log e = 0{,}0011669.$$

Die Differenz ist nur 0,17 Proz. und zwar hat das diffundierte Gas den etwas größeren Wert. Man darf aus den vorliegenden Beobachtungen schließen, daß das diffundierte Gas reiner Wasserstoff war.

6. Die Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur.

Diese Bestimmung ist, wie schon Bellati und Lassana hervorgehoben haben, mit sehr großen Schwierigkeiten verknüpft, da das Eisenrohr bei länger dauernden Versuchen leicht Veränderungen erleidet, die man nicht verhindern kann. Führt man bei einer bestimmten Temperatur t_1 eine Beobachtungsreihe durch, dann bei einer zweiten Temperatur t_2 und schließlich wieder bei der früheren Temperatur t_1, so wird man aus diesen Beobachtungen nur dann mit einer genügenden Sicherheit die Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur ermitteln können, wenn der erste und letzte Beobachtungswert nicht zu weit auseinander liegen. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so ist die ganze Beobachtungsreihe nicht zu verwerten. Die Ermittelung der Temperaturkoeffizienten erfordert deshalb viel Zeit.

In der Tab. VIa ist eine Versuchsreihe angegeben, bei der die Temperatur der Lösung zwischen 15° und 61° variierte. Die Stromstärke war konstant gleich 0,14 Amp. Der Barometerstand, der nach den früheren Versuchen keinen Einfluß ausübt und nur wenig variierte, wurde zwar abgelesen, ist aber nicht

Tabelle VIa.

Nr. des Versuches	Vol. des diff. Gases in ccm v	Druck des diff. Gases in cm p	Temp. des diff. Gases τ	Diffusionszeit in Stunden T	Temperatur der Lösung t	Diffund. Vol. pro Stunde, red. auf 0° und 76 cm
1	25,60	7,61	17,0	24,0	17,6	0,1006
2	26,44	13,79	17,5	48,0	18,2	0,0942
3	29,62	20,24	18,0	72,0	18,9	0,1029
4	25,90	7,58	20,0	14,6	42,7	0,1649
5	27,09	11,61	20,0	28,4	43,8	0,1648
6	29,78	19,45	20,0	43,9	43,8	0,1587
7	25,19	5,73	19,0	17,0	18,6	0,1045
8	27,40	12,51	19,0	40,4	18,6	0,1045
9	27,25	11,47	20,5	23,9	43,7	0,1601
10	29,69	18,96	20,5	42,2	43,3	0,1630
11	25,48	6,04	17,0	17,1	17,5	0,1115
12	27,73	12,54	17,0	41,3	17,4	0,1043
13	26,09	8,77	18,0	17,9	39,6	0,1543
14	28,92	17,16	18,0	39,1	39,0	0,1568
15	31,67	25,36	18,0	62,8	38,7	0,1580
16	26,76	10,12	19,0	15,0	60,8	0,2220
17	30,84	22,46	19,0	39,6	60,4	0,2151
18	31,97	26,23	19,0	47,8	61,1	0,2157
19	27,25	12,70	16,0	23,9	39,7	0,1799
20	26,03	8,66	16,0	15,1	38,8	0,1855
21	29,78	19,60	16,0	39,2	39,1	0,1850
22	25,28	5,41	15,0	16,1	15,8	0,1059
23	27,46	12,53	15,0	40,0	15,1	0,1070
24	26,33	9,48	15,0	18,2	38,3	0,1710
25	29,20	18,87	15,0	38,4	36,7	0,1695
26	27,31	12,17	17,0	18,8	59,1	0,2190
27	31,12	23,24	17,0	41,2	58,1	0,2174
28	27,28	11,58	16,0	22,9	39,5	0,1714
29	29,47	18,70	16,0	39,8	39,5	0,1721
30	24,96	5,59	15,0	16,5	16,3	0,1055
31	27,15	12,49	15,0	40,1	15,6	0,1055
32	29,01	18,41	15,0	63,2	15,6	0,1054

für jeden Versuch angegeben. In der letzten Vertikalreihe ist das auf 0° und 76 cm Druck reduzierte Volumen in Kubikzentimetern angegeben, das in einer Stunde bei der Temperatur t diffundierte; dasselbe wurde nach der Formel

$$\frac{v \cdot p}{(1 + \alpha\, \tau) \cdot 76 \cdot T} \tag{5}$$

berechnet. Hier bedeutet v das in T Stunden diffundierte Volumen, das unter dem Drucke p steht und die Temperatur τ hat. τ wurde durch Anlegen eines Thermometers an das Glasrohr ermittelt; in dem Werte τ ist eine gewisse Unsicherheit vorhanden, die später besprochen wird.

Zunächst wurden aus den vorstehenden Resultaten die zusammengehörigen Mittelwerte gebildet, und zwar nach der Formel (4), die schon bei Herstellung der Tab. Vb gedient hatte. Man erhält dann folgende Resultate.

Tabelle VIb.

Nr. des Versuches	Temperatur der Lösung	Diffundiertes Volumen pro Stunde, red. auf 0° und 76 cm, in ccm
1, 2, 3	18,4°	0,1006
4, 5, 6	43,2	0,1616
7, 8	18,6	0,1045
9, 10	43,4	0,1620
11, 12	17,4	0,1064
13, 14, 15	39,0	0,1572
16, 17, 18	60,8	0,2164
19, 20, 21	39,2	0,1835
22, 23	15,3	0,1067
24, 25	37,2	0,1700
26, 27	58,4	0,2178
28, 29	39,5	0,1718
30, 31, 32	15,7	0,1055

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß zwei Werte eine große Differenz zeigen, ohne daß die Temperatur wesentlich verschieden wäre; es sind dies die Werte 0,1572 und 0,1835, die für 39,0° und 39,2°, entsprechend der Nr. 13—15 bez. 19—21, gelten; die Differenz beträgt 15 Proz. Zwischen diesen

beiden Beobachtungen liegt eine Versuchsreihe, die bei der Temperatur 60,8° angestellt ist. Diese Temperatursteigerung ist wahrscheinlich die Ursache für die genannte Verschiedenheit. Ich habe später die Erfahrung gemacht, daß es vorteilhaft ist, vor Ausführung der definitiven Versuche mehrfach Temperatursteigerungen und Temperaturabnahmen eintreten zu lassen. Bei der späteren hohen Temperatur 58,4° (für Nr. 26 und 27) ist ein Einfluß auf die nachfolgenden Werte nicht mehr wahrzunehmen.

Man könnte nun in verschiedener Weise der Differenz von 0,1572 und 0,1835 Rechnung tragen, um sämtliche Versuchsreihen in Tab. VI bei der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten zu berücksichtigen; ich glaube aber, daß man zu einem zuverlässigeren Resultat gelangt, wenn man die Versuche in zwei voneinander unabhängige Gruppen zerlegt und die Versuche Nr. 13 bis 21 nicht verwertet. Man erhält dann folgende zusammengehörige Werte.

Tabelle VIc.

Nr. des Versuches	Temperatur der Lösung t	Diffundiertes Volumen beob.	Diffundiertes Volumen ber.
1, 2, 3, 7, 8, 11, 12	18,1	0,1038	0,1038
4, 5, 6, 9, 10	43,3	0,1618	0,1618

Tabelle VId.

Nr. des Versuches	Temperatur der Lösung t	Diffundiertes Volumen beob.	Diffundiertes Volumen ber.	Differenz beob.-ber.
22, 23, 30, 31, 32,	15,0	0,1061	0,1061	0,0000
24, 25, 28, 29	38,3	0,1709	0,1677	+0,0032
26, 27	58,4	0,2178	0,2220	−0,0042

Berechnet man aus den vorstehenden Werten der Temperaturkoeffizienten β nach der Formel

$$D_t = D_0(1 + \beta t),$$

so erhält man aus den Werten der Tab. VIc das Resultat

$$D_0 = 0{,}0622\,; \quad \beta = 0{,}037$$

und aus den Werten der Tab. VId

$$D_0 = 0{,}0643\,; \quad \beta = 0{,}042\,.$$

Bei der Tab. VIc ist die Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung naturgemäß gleich Null; bei der Tab. VId erreicht die Differenz die Größe von 2 Proz. Die Temperaturkoeffizienten β sind sehr bedeutend; ich komme hierauf später zurück.

Eine zweite Versuchsreihe wurde mit einem anderen Eisenrohr angestellt und zwar mit demselben, das für die Versuchsreihe Tab. V gedient hatte. In der folgenden Tabelle war die Stromstärke konstant 0,28 Amp.; die Lufttemperatur τ schwankte nur wenig und wurde zur Reduktion auf 0° gleich 18,0° gesetzt.

Tabelle VIIa.

Rohr 3.

Nr. des Versuches	Volumen des diffund. Gases in ccm v	Druck des diffund. Gases in cm p	Diffusionszeit in Stunden T	Temperatur der Lösung t	Diffund. Volumen pro Stunde, red. auf 0° und 76 cm, in ccm
1	50,18	82,01	34,1	27,9	1,490
2	38,44	45,96	14,5	27,4	1,504
3	33,10	29,74	5,6	47,3	2,170
4	43,01	60,20	14,9	47,7	2,143
5	25,63	6,71	1,0	47,7	2,123
6	42,13	57,71	20,3	26,5	1,478
7	43,29	61,23	16,3	48,1	2,007
8	26,09	8,66	1,3	47,5	2,114
9	24,62	3,88	1,0	18,6	1,152
10	41,43	55,26	22,7	19,5	1,245
11	25,06	5,33	1,3	20,7	1,268
12	43,90	63,32	22,7	28,6	1,511

Bildet man die Mittelwerte für die beiden letzten Vertikalreihen, entsprechend Gleichung (4), so erhält man:

Tabelle VIIb.

Nr. des Versuches	Temperatur	Diffundiertes Volumen		Differenz beob.-ber.
		beob.	ber.	
1, 2	27,7°	1,493	1,483	+0,010
3, 4, 5	47,6	2,150	2,077	+0,073
6	26,5	1,478	1,447	+0,031
7, 8	48,0	2,017	2,089	−0,072
9, 10, 11	19,5	1,241	1,239	+0,002
12	28,6	1,511	1,509	+0,002

Man sieht aus dieser Reihe, daß der erste und letzte Wert, die für annähernd gleiche Temperatur gelten, nur eine kleine Differenz zeigen.

Stellt man die Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur durch die Gleichung

$$D_t = D_0(1 + \beta t)$$

dar, so findet man

$$D_0 = 0{,}656.$$

$$\beta = 0{,}0455.$$

Mit diesen Werten sind die unter „berechnet“ angegebenen Werte in der vorigen Tabelle ermittelt; die Differenzen gegenüber den Beobachtungen sind nur klein.

Die Temperaturkoeffizienten der drei Tabellen VIb, VIc, und VIIb sind folgende:

$$\beta = 0{,}037;\quad 0{,}042;\quad 0{,}0455.$$

Während die Werte D_0 sind:

$$D_0 = 0{,}0622;\quad 0{,}0643;\quad 0{,}656.$$

Die beiden ersten Werte (Tabb. VIb und VIc) beziehen sich auf das gleiche Eisenrohr. Es ist bemerkenswert, daß, obschon D_0 für das letzte Rohr (Tab. VIIb) etwa 10 mal so groß ist, wie für das andere (Tabb. VIb und VIc) die Temperaturkoeffizienten keine großen Unterschiede zeigen; das Verhältnis des größten und kleinsten der gefundenen Temperaturkoeffizienten ist 1,23.

Schon bei Besprechung der Formel, die zur Reduktion des Gasvolumens auf 0° dient, wurde bemerkt, daß die Tem-

peraturbestimmung τ des Gases mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist. Das diffundierte Gas befindet sich zum Teil in dem Eisenrohr, das in der Lösung von der Temperatur t steht, zum Teil in dem Glasrohr, das in seinen verschiedenen Teilen eine verschiedene Temperatur besitzt. Die Temperatur τ wurde durch Anlegen eines Thermometers an das Glasrohr ermittelt; die so bestimmte Temperatur ist in allen Fällen, wo t größer als τ ist, kleiner als die Mitteltemperatur des Gases. Infolgedessen sind die oben bestimmten Werte von β sämtlich zu groß. Um über die Größe des Betrages einen Einblick zu gewinnen, ist für den größten und kleinsten der oben angegebenen Werte von β unter bestimmten Voraussetzungen die Rechnung durchgeführt. Nimmt man an, daß die mittlere Temperatur τ' des Gases sich dadurch bestimme, daß ein Drittel des Gasvolumens die Temperatur t der Lösung und zwei Drittel die Temperatur τ habe, so daß $\tau' = 2\tau + t/3$ die Temperatur des Gases darstellt, so erhält man folgendes:

Tabelle	Bisherige Werte			Neue Werte		
	τ	t	β	τ'	t	β'
VIb	20,2	43,3	0,0370	27,9	43,3	0,0328
VIIb	18,0	47,8	0,0455	27,9	47,8	0,0389

Der kleinste Wert, den β' unter der angegebenen Annahme erhält, wird also 0,0328. Dieser Wert ist sicher zu klein, die mittlere Temperatur des abgeschlossenen Gases sicher niedriger ist als 27,9°, das oben für τ' der Rechnung zugrunde gelegt wurde.

Aus den Werten für β geht deutlich hervor, daß die Diffusion sehr stark mit wachsender Temperatur zunimmt. Würde man die Diffusion proportional einer Potenz der absoluten Temperatur setzen, so würde sich diese Potenz mindestens (wenn man für β' 0,0328 setzt) gleich 4,97 ergeben.

Bellati und Lussana haben viel kleinere Temperaturkoeffizienten angegeben, nämlich 0,0042 und 0,0039, die also etwa nur $^1/_{10}$ der von mir gefundenen Werte sind. Die beiden Angaben von Bellati und Lussana sind aus Beobachtungen abgeleitet, die sehr starke Korrektionen erhalten haben, da

die in der Zeiteinheit diffundierten Volumina mit wachsender Zeit bedeutend abnehmen. Die Beobachtungen erstrecken sich bei konstant bleibender Stromstärke von 0,061 Amp. auf die Temperaturen 9,3°, 32,8°, 40,2°, 11,9°. Nimmt man das Mittel aus den pro Zeiteinheit durchtretenden Volumina, so findet man:

Temperatur	Volumen, auf 0° und 76 cm red., das pro Zeiteinheit diffundierte, in ccm (Nach Bellati und Lussana)
9,3°	0,276
32,8	0,293
40,2	0,244
11,9	0,112

Diese Beobachtungen zeigen, daß die durchtretende Gasmenge am Schluß des Versuches bei 11,9° weniger als die Hälfte von derjenigen war, die im Anfang bei 9,3° diffundierte. Hätte sich das Rohr mit wachsender Zeit nicht geändert, so hätte die letzte Zahl nicht kleiner, sondern etwas größer sein müssen, als die erste. Die aus den obigen Beobachtungen (nach den angebrachten Korrektionen) abgeleiteten Werte des Temperaturkoeffizienten haben nach Bellati und Lussana nur den Charakter einer groben Annäherung. Ich möchte dazu bemerken, daß solche Beobachtungen, wie die oben angegebenen, m. E. sich überhaupt nicht dazu eignen, um Temperaturkoeffizienten daraus abzuleiten.

7. Die Abhängigkeit der Diffusion von der Stromstärke.

In der folgenden Versuchsreihe wurde die Stromstärke im Verhältnis von 1 zu 4 variiert; die Stromstärke betrug 0,07 bis 0,28 Amp. Die Temperatur der Lösung wurde möglichst konstant gleich 28° gehalten.

Die Versuche beginnen mit der größten Stromstärke 0,28 Amp., gehen dann durch 0,14, 0,07, 14 Amp. und schließen mit dem Anfangswerte, um etwaige Veränderungen des Rohres in Betracht ziehen zu können.

Die Werte in der vorletzten Vertikalreihe für das diffundierte Volumen sind nach Formel (5) berechnet, wobei die Temperatur τ des Gases gleich 18° gesetzt wurde. Die Mittelwerte in der letzten Vertikalreihe sind nach Formel (4) berechnet.

Tabelle VIII a.

Rohr 8.

Nr. des Versuches	Volumen des diff. Gases in ccm v	Druck des diff. Gases in cm p	Diffusionszeit in Stunden T	Stromstärke in Amp.	Diffundiertes Volumen pro Stunde, red. auf 0° und 76 cm, in ccm	
					Einzelwerte	Mittelwerte
1	43,90	63,32	22,7	0,28	1,511	1,511
2	37,83	44,85	24,1	0,14	0,869	0,872
3	36,76	41,30	21,4	„	0,875	
4	26,39	9,77	6,2	0,07	0,513	0,489
5	29,33	18,43	13,8	„	0,482	
6	24,38	3,64	2,3	„	0,476	
7	27,79	14,25	5,7	0,14	0,858	0,888
8	34,29	33,41	15,7	„	0,901	
9	29,53	18,92	7,8	„	0,884	
10	41,21	54,56	17,7	0,28	1,568	1,575
11	31,15	23,78	5,8	„	1,576	
12	39,75	50,33	15,6	„	1,583	

Vergleicht man die Mittelwerte für die gleiche Stromstärke, so findet man, daß für 0,28 Amp. die beiden Werte sich um 4,2 Proz. unterscheiden; bei 0,14 Amp. beträgt der Unterschied 1,8 Proz. Die Diffusion wächst mit wachsender Zeit. Da die Beobachtungen sich um 0,07 Amp. gleichmäßig gruppieren, so genügt es die Mittelwerte zu bilden. Man erhält

Tabelle VIII b.

	Stromstärke in Amp.		
	0,28	0,14	0,07
Das pro Stunde diffundierte Volumen, auf 0° und 76 cm reduziert . . .	1,543	0,880	0,489
Quotient benachbarter Werte . . .	1,75	1,80	

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die diffundierte Menge langsamer als die Stromstärke wächst. Vergleicht man die beiden Werte für 0,28 und 0,07 Amp., so erhält man für das

Verhältnis der diffundierten Mengen 3,16, während das Verhältnis der Stromstärken 4 ist.

Um auch für kleinere Stromstärken eine Beobachtungsreihe zu erhalten, wurde die Beobachtung zwischen 0,16 und 0,04 Amp. durchgeführt.

Tabelle IX a.

Rohr 3.

Nr. des Versuches	Volumen des diff. Gases in ccm v	Druck des diff. Gases in cm p	Diffusionszeit in Stunden T	Stromstärke in Amp.	Temperatur der Lösung	Diffundiertes Volumen pro Stunde, red. auf 0° und 76 cm Druck: Direkt beobachtet	berechnet für die Diffusionstemp. 23,5°	Mittelwerte
1	26,47	8,08	7,9	0,08	23,0	0,3342	0,3379	0,3400
2	26,10	7,45	6,9	„	23,2	0,3399	0,3421	
3	25,39	5,33	9,2	0,04	23,6	0,1816	0,1812	0,1836
4	25,31	5,25	8,8	„	23,6	0,1864	0,1860	
5	26,21	8,07	7,5	0,08	23,5	0,3481	0,3481	0,3481
6	26,51	9,03	5,2	0,16	22,6	0,5682	0,5796	0,5838
7	26,45	8,99	5,0	„	23,4	0,5870	0,5881	
8	26,06	7,92	7,0	0,08	24,0	0,3639	0,3599	0,3574
9	25,92	7,36	6,6	„	23,8	0,3572	0,3549	
10	38,77	45,77	112,0	0,04	23,5	0,1913	0,1913	0,1920
11	25,23	5,31	8,6	„	23,4	0,1923	0,1927	
12	31,27	22,75	15,0	0,16	23,0	0,5754	0,5918	0,5929
13	28,53	13,85	8,3	„	23,0	0,5876	0,5940	
14	25,55	5,71	9,1	0,04	23,6	0,2014	0,2010	0,1979
15	26,22	8,36	14,2	„	22,5	0,1906	0,1948	

Die Temperatur der Lösung sollte konstant gleich 23,5° sein; sie schwankt aber um diese Temperatur herum; die Temperatur τ des Gases ist 18° gesetzt. Um die Werte auf die gleiche Diffusionstemperatur 23,5° zu reduzieren, wurde die Beobachtung in § 6 benutzt, nach der der Diffusionskoeffizient pro Grad um 4,5 Proz. des Wertes bei 0° zunimmt. Die so berechneten Werte sind in der vorletzten Vertikalreihe angegeben.

Die Werte in der letzten Vertikalreihe vorstehender Tabelle zeigen, daß auch hier der Diffusionskoeffizient mit wachsender Zeit wächst. Vergleicht man die Mittelwerte für die gleiche Stromstärke, so erhält man:

Nummer des Versuches	Stromstärke in Amp.	Diffundiertes Volumen pro Stunde, auf 0° und 76 cm reduziert
3, 4	0,04	0,1836
10, 11	0,04	0,1920
14, 15	0,04	0,1979
1, 2	0,08	0,3400
5	0,08	0,3481
8, 9	0,08	0,3574
6, 7	0,16	0,5838
12, 13	0,16	0,5929

Um vergleichbare Werte für die verschiedenen Stromstärken zu erhalten, wurden solche Werte gleicher Stromstärke zusammengefaßt, die einen Wert anderer Stromstärke einschließen; z. B. die Versuche Nr. 1, 2, 5 beziehen sich auf die Stromstärke 0,08 Amp. und schließen die Versuche Nr. 3, 4 ein, die 0,04 Amp. entsprechen.

Tabelle IXb.

Nummer des Versuches	Diffundiertes Vol. auf 0° und 76 cm reduz. pro Stunde in ccm	Stromstärke in Amp.	Quotient der diffundierten Volumen	Quotient der Stromstärken
1, 2, 5	0,3440	0,08	1,87	2,0
3, 4	0,1836	0,04		
6, 7	0,5838	0,16	1,66	2,0
5, 8, 9	0,3527	0,08		
5, 8, 9	0,3527	0,08	1,88	2,0
3, 4, 10, 11	0,1878	0,04		
6, 7	0,5838	0,16	3,11	4,0
3, 4, 10, 11	0,1878	0,04		
12, 13	0,5929	0,16	3,03	4,0
10, 11, 14, 15	0,1954	0,04		
6, 7, 12, 13	0,5883	0,16	1,65	2,0
8, 9	0,3574	0,08		

Auch diese Werte zeigen, daß die Diffusion langsamer als die Stromstärke wächst. Wenn die Stromstärke von 0,04 auf 0,08 Amp. steigt, wächst die diffundierte Menge bloß um 87 bez. 88 Proz.; wenn die Stromstärke von 0,08 auf 0,16 Amp. steigt, wächst die diffundierte Menge nur um 65 bez. 66 Proz. Um zu sehen, ob mit abnehmender Stromstärke eine Annäherung an die Proportionalität mit der diffundierten Menge eintritt, wurden noch Versuche bei 0,04 und 0,02 Amp. ausgeführt. Da die Diffusion bei 0,02 Amp. schon sehr langsam vor sich geht, wurde die Temperatur der Lösung auf 32,5° gesteigert; auch hier ist die Temperatur τ des Gases (Gleichung (5)) gleich 18° gesetzt.

Tabelle Xa.

Rohr 3.

Nr. des Versuches	Volumen des diff. Gases in ccm v	Druck des diff. Gases in cm p	Diffusionszeit in Stunden T	Stromstärke in Amp.	Temperatur der Lösung	Diffundiertes Volumen pro Stunde, reduziert auf 0° und 76 cm Druck: Direkt beobachtet	Berechnet für die Temperatur 32,5°	Mittel
1	26,17	8,84	13,9	0,04	30,0	0,2054	0,2146	0,2211
2	25,51	6,29	8,7	0,04	32,5	0,2276	0,2276	
3	24,34	3,72	8,8	0,02	32,7	0,1270	0,1265	0,1244
4	24,30	3,31	8,1	0,02	32,5	0,1223	0,1223	
5	24,98	4,85	6,5	0,04	32,5	0,2301	0,2301	0,2267
6	24,99	5,36	7,4	0,04	32,5	0,2234	0,2234	
7	23,92	3,29	8,0	0,02	32,5	0,1214	0,1214	0,1240
8	24,21	3,61	8,5	0,02	32,6	0,1269	0,1267	
9	25,86	6,83	9,0	0,04	33,5	0,2422	0,2378	0,2324
10	25,28	5,60	7,5	0,04	32,7	0,2330	0,2323	
11	25,31	6,73	9,2	0,04	32,7	0,2286	0,2276	
12	25,07	5,92	7,9	0,04	32,5	0,2319	0,2319	

Kombiniert man die vorstehenden Versuche so, daß die Beobachtungen für eine Stromstärke von den Beobachtungen für die andere Stromstärke eingeschlossen werden, so erhält man folgende Zusammenstellung.

Tabelle Xb.

Nr. des Versuches	Diffund. Volumen auf 0° und 76 cm reduz. pro Stunde in ccm	Stromstärke in Amp.	Quotient der diffund. Volumina	Quotient der Stromstärke
1, 2, 5, 6	0,2239	0,04	1,80	2,00
3, 4	0,1244	0,02		
5, 6	0,2267	0,04	1,83	2,00
3, 4, 7, 8	0,1242	0,02		
5, 6, 9, 10, 11, 12	0,2295	0,04	1,85	2,00
7, 8	0,1240	0,02		

Die Werte in der vorletzten Vertikalreihe, die den Quotienten der entsprechenden Volumina ergeben, stimmen bis auf 2,7 Proz. überein. Der Quotient ist hier für die Stromstärken 0,04 und 0,02 Amp. etwas kleiner als nach Tab. IXb für die Stromstärken 0,08 und 0,04 Amp.; es kann dies in Beobachtungsfehlern begründet sein. Jedenfalls zeigen die sämtlichen Versuche übereinstimmend, daß die diffundierte Menge langsamer als die Stromstärke wächst.

Weshalb ist aber die diffundierte Menge nicht der wirksamen Stromstärke proportional? Da die Oberfläche des Eisenrohres, soweit es in die Lösung eintauchte, etwa 25 qcm betrug, so war die Stromdichte pro Quadratzentimeter bei 0,04 Amp. nur 0,0016 Amp. Auch wenn die Stromstärke von 0,02 Amp. auf 0,04 Amp. steigt, ist die diffundierte Menge bei 0,04 Amp. nur 1,83 von jener bei 0,02 Amp. Die Stromdichte wird man deshalb nicht für die Abweichung von der Proportionalität verantwortlich machen. Die Erscheinung steht vielmehr im Zusammenhange mit der früher nachgewiesenen Tatsache, daß der Wasserstoff durch einen sehr großen äußeren Druck (in § 5 mit y bezeichnet) durch das Eisenrohr hindurchgetrieben wird. Eine Aufklärung über die ganze Erscheinung ergibt sich aus einer Betrachtung von Nernst[1]), die er bei der Be-

1) W. Nernst, Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 30. II. p. 1561. 1897 und Theoret. Chemie II. Aufl. p. 675. 1898.

handlung der elektrolytischen Zersetzung wässeriger Lösungen anstellt. Hier heißt es: „Ein Punkt hat bisher nicht die Beachtung gefunden, die er verdient. Der Druck, mit dem das abgeschiedene Ion gasförmig entweicht, oder die Konzentration, mit der es sich löst, hängt lediglich von der Spannung ab, mit der man elektrolysiert; mit anderen Worten, man kann die aktive Masse (im Sinne des Gesetzes der chemischen Massenwirkung von Guldberg und Waage) in ganz beliebiger Weise durch Anwendung verschiedener polarisierender Kräfte variieren. Wir haben es also beispielsweise in der Gewalt, das Chlor an der Anode im Zustande einer mehr als homöopatischen Verdünnung auftreten, oder aber mit Drucken, die nach Millionen von Atmosphären zählen, sich entwickeln und chemisch einwirken zu lassen."

Um zu erfahren, ob die diffundierten Mengen in einfachem Zusammenhange mit der Spannung stehen, die bei der Elektrolyse wirksam ist, wurde ein Präzisionsgalvanometer verwendet, das bei M und N (Fig. 2) an die beiden Elektroden Platin und Eisen angelegt wurde. Es wurde die Spannung sowohl während des Stromdurchganges als auch unmittelbar, nachdem der Strom abgestellt war, gemessen. Die erste Messung bot keine Schwierigkeit, wohl aber die zweite, weil die Polarisationsspannung außerordentlich schnell abnimmt, auch wenn das Eisen und das Platin stromlos in der Lösung steht. Bezeichnet man die Potentialdifferenz an den Elektroden während des Stromdurchganges mit V, jene nach Abstellung des Stromes mit V', so ist die wirksame Potentialdifferenz, welche den Strom durch den Elektrolyten treibt, gleich $(V - V')$. Berücksichtigt man, daß infolge der schnellen zeitlichen Abnahme von V' dieses zu klein gemessen sein kann, so wird $(V - V'$ etwas zu groß sein können. Das Voltmeter ließ 0,1 Volt direkt ablesen und 0,01 Volt sicher schätzen. Die Unsicherheit in $(V - V')$ wird auch bei Berücksichtigung der schnellen Abnahme von V' doch nicht 0,10 Volt überschreiten.

Bei den Beobachtungen, die in den Tabellen IX und X mitgeteilt sind, wurden die Potentialdifferenzen gemessen. Im folgenden ist eine Zusammenstellung gegeben, und zwar zuerst eine Tab. IXa', welche für je zwei Versuche mit den Nummern in Tab. IXa die Potentialdifferenzen angibt; ferner

eine Tab. IX b', welche in der Anordnung Tab. IX b entspricht.

Tabelle IXa'.

Nr. des Versuches	Potentialdifferenz in Volt		
	V	V'	$V - V'$
1, 2	5,00	2,84	2,16
3, 4	4,03	2,83	1,20
5	5,00	2,84	2,16
6, 7	6,70	2,86	3,84
8, 9	5,05	2,85	2,20
10, 11	4,07	2,84	1,23
12, 13	6,77	2,88	3,89
14, 15	4,08	2,86	1,22

Tabelle IXb'.

Spalte 1	2	3	4	5	6	7
Nr. des Versuches	Pot.-Diff. $V - V'$	Quotient der Pot.-Diff.	Quotient der diff. Vol.	Quotient der Stromstärken	Differenz (in Proz.) von Spalte 4 und 3	Differenz (in Proz.) von Spalte 4 und 5
1, 2, 5	2,16	1,80	1,87	2,0	+3,7	− 6,9
3, 4	1,20					
6, 7	3,84	1,75	1,66	2,0	−5,4	−20,5
5, 8, 9	2,19					
5, 8, 9	2,19	1,80	1,88	2,0	+4,8	− 5,8
3, 4, 10, 11	1,215					
6, 7	3,84	3,16	3,11	4,0	−1,3	−28,6
3, 4, 10, 11	1,215					
12, 13	3,89	3,18	3,03	4,0	−5,0	−32,0
10, 11, 14, 15	1,225					
6, 7, 12, 13	3,865	1,75	1,65	2,0	−6,0	−21,4
8, 9	2,20					

Für die Versuche, die in Tab. Xa angeführt sind, und die sich auf die Stromstärken 0,04 und 0,02 Amp. beziehen, ergaben sich folgende Potentialdifferenzen.

Tabelle Xa'.

Nr. des Versuches	Potentialdifferenz in Volt		
	V	V'	$V - V'$
1, 2	4,08	2,87	1,16
3, 4	3,55	2,87	0,68
5, 6	4,05	2,87	1,18
7, 8	3,55	2,87	0,68
9, 10, 11, 12	4,10	2,87	1,23

Die folgende Tabelle ist ebenso angeordnet wie die Tab. IXb'.

Tabelle Xb'.

Spalte 1	2	3	4	5	6	7
Nr. der Versuche	Pot.-Diff. $V - V'$	Quotient der Pot.-Diff.	Quotient der diff. Vol.	Quotient der Stromstärken	Differenz (in Proz.) von Spalte 4 und 3	Differenz (in Proz.) von Spalte 4 und 5
1, 2, 5, 6	1,17	1,72	1,80	2,00	+4,4	−11,1
3, 4	0,68					
5, 6	1,18	1,74	1,83	2,00	+4,9	− 9,3
3, 4, 7, 8	0,68					
5, 6, 9, 10, 11, 12	1,205	1,77	1,85	2,00	+4,3	− 8,1
7, 8	0,68					

Die vorstehenden Beobachtungen in den Tabellen IXb' und Xb' zeigen deutlich, was schon früher hervorgehoben wurde, daß die Diffusion langsamer als die Stromstärke wächst; in Spalte 7 sind die in Prozenten ausgedrückten Differenzen sämtlich negativ und steigen bis zu sehr hohen Werten (einmal kommt 32 Proz. in Tab. IXb' vor) an.

Die Frage, inwieweit die diffundierten Mengen den wirksamen Potentialdifferenzen proportional sind, läßt sich aus Spalte 6 beantworten. In Tab. IXb' ist die Maximaldifferenz 6 Proz., die Vorzeichen der Differenzen wechseln. In Tab. Xb' wächst die Differenz bis 4,9 Proz., das Vorzeichen ist bei drei Versuchen in Spalte 6 das gleiche. Diese Versuche be-

ı sich auf die gleichen Änderungen der Stromstärke; alle che sind nämlich bei 0,04 bez. 0,02 Amp. angestellt; die Gruppen in Tab. Xb′ sollten deshalb in ihren Werten instimmen. Daß dies nicht der Fall ist, beweist, daß chtungsfehler vorliegen. Die Potentialdifferenz wird hier so klein, daß ein Fehler in V' einen sehr großen Einusübt. Setzt man z. B. bei der Stromstärke von 0,02 Amp. $' - V'$) den Wert 0,65 an Stelle von 0,68, das den Betungen entspricht, so erhält man für die drei Quotienten otentialdifferenzen (Spalte 3 der Tab. Xb′) 1,80, 1,82, 1,85; it werden die Differenzen, die der Spalte 6 entsprechen, —0,5; 0,0 Proz. Es ergibt sich also, daß die diffun- Menge bei konstanter Temperatur der wirksamen Poldifferenz wenigstens annähernd proportional ist.

Nachdem die im obigen angegebenen Versuche vollendet ı, wurden noch einige Versuche ausgeführt, bei denen node aus einem großen platinierten Platinblech (6 × 8 cm) ıd.

Die Versuche zerfallen in zwei Gruppen; bei der einen pe (Nr. 1—8 der Versuche) war die Stromstärke 0,30 bez. Amp., bei der zweiten Gruppe (Nr. 9—16) war dieselbe bez. 0,10 Amp. Die Temperatur der Lösung war 32,5°. Resultate sind im folgenden gekürzt wiedergegeben.

Tabelle XI.

Stromstärke in Amp.	Potential in Volt			Mittelwert von $(V - V')$	Diffundiertes Volumen pro Stunde, red. auf 0° und 76 cm, in ccm	
	V	V'	$(V - V')$		Einzelwert	Mittelwert
0,30	4,70	2,58	2,12	2,115	0,7277	0,7176
„	4,71	2,60	2,11		0,7075	
0,15	3,80	2,55	1,25	1,25	0,4346	0,4258
„	„	„	„		0,4425	
„	„	„	„		0,4347	
„	„	„	„		0,4314	
0,30	4,70	2,62	2,08	2,085	0,7262	0,7229
„	„	2,62	2,09		0,7197	

Tabelle XI (Fortsetzung).

Nr. des Versuches	Stromstärke in Amp.	Potential in Volt			Mittelwert von $(V-V')$	Diffundiertes Volumen pro Stunde, red. auf 0° und 76 cm, in ccm	
		V	V'	$(V-V')$		Einzelwert	Mittelwert
9	0,10	3,50	2,55	0,95	0,925	0,3364	0,3363
10	„	3,50	2,60	0,90		0,3363	
11	0,20	4,14	2,67	1,47	1,47	0,5361	0,5367
12	„	4,16	2,68	1,48		0,5370	
13	„	4,16	2,68	1,48		0,5359	
14	„	4,13	2,68	1,45		0,5380	
15	0,10	3,50	2,60	0,90	0,90	0,3329	0,3340
16	„	„	„	0,90		0,3351	

Die vorstehenden Versuche sind in der gleichen Reihenfolge angestellt, wie sie oben angegeben sind, so daß der Wert für 0,15 Amp. (Nr. 3, 4, 5, 6) eingeschlossen ist von den Werten für 0,30 Amp. (Nr. 1, 2, 7, 8); ähnlich für die zweite Gruppe.

Ermittelt man aus den Werten der Tab. XI die Mittelwerte, die für die gleiche Stromstärke gelten, so erhält man

Tabelle XIa.

Nr. der Versuche	Stromstärke in Amp.	Potentialdifferenz in Volt	Diffund. Volumen pro Stunde, red. auf 0° und 76 cm in ccm
1, 2, 7, 8	0,30	2,10	0,7202
3, 4, 5, 6	0,15	1,25	0,4358
11, 12, 13, 14	0,20	1,47	0,5376
9, 10, 15, 16	0,10	0,912	0,3351

Hieraus ergeben sich folgende Quotienten für die Potentialdifferenzen, die diffundierten Volumina und die Stromstärken.

Tabelle XIb.

Spalte 1	2	3	4	5	6	7
Nr. der Versuche	Stromstärke in Amp.	Quotient der Potentialdifferenzen $(V-V')$	Quotient der diffundierten Volumina	Quotient der Stromstärken	Differenz in Prozenten von Spalte 4 und 3	Differenz in Prozenten von Spalte 4 und 5
1, 2, 7, 8	0,30	1,68	1,65	2,00	−1,8	−21,2
3, 4, 5, 6	0,15					
11, 12, 13, 14	0,20	1,61	1,60	2,00	−0,6	−25,0
9, 10, 15, 16	0,10					

Durch die beiden letzten Spalten 6 und 7 der vorstehenden Tabelle wird das früher erhaltene Resultat durchaus bestätigt: die diffundierte Menge ist nahe proportional der Potentialdifferenz $(V-V')$, die sich ergebende Maximaldifferenz ist nur 1,8 Proz.; die diffundierte Menge wächst entschieden langsamer, als die Stromstärke, hier geht die Differenz bis 25 Proz.

Bellati und Lussana fanden, daß bei geringen Stromdichten die diffundierte Menge der Stromstärke proportional ist. Dies Resultat wird durch die obigen Versuche, welche zeigen, daß die diffundierte Menge langsamer, als die Stromstärke wächst, in dem Beobachtungsbereich nicht bestätigt. Die kleinste der von mir angewandten Stromstärken war 0,02 Amp., der eine Stromdichte von 0,0008 Amp. pro Quadratzentimeter an dem Eisenrohr entsprach.

Da durch die obigen Versuche in § 7 nachgewiesen ist, daß die diffundierte Menge nicht proportional der Stromstärke, sondern annähernd proportional der wirksamen Potentialdifferenz wächst, so ist es zweckmäßig, die Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur unter der Bedingung zu ermitteln, daß die wirksame Potentialdifferenz konstant gehalten wird. In den Versuchen des § 6 wurde bei konstanter Stromstärke die pro Zeiteinheit diffundierte Menge bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Mit wachsender Temperatur nimmt aber die wirksame Potentialdifferenz bei konstanter Stromstärke ab. Für das Rohr 3, das in den Versuchen der

Tab. VIIa verwendet wurde, habe ich nachträglich die Änderung der Potentialdifferenz mit der Temperatur bei konstanter Stromstärke ermittelt. Es ergab sich dabei, daß die prozentische Änderung fast unabhängig von der angewandten Stromstärke war. Bezeichnet man die wirksame Potentialdifferenz mit $(V - V')$, so ergaben sich folgende Werte:

Stromstärke in Amp.	Temperatur t	Potentialdifferenz $(V - V')$ in Volt
0,059	15,0°	2,35
„	52,1	1,30
0,28	17,0	9,45
„	51,9	5,15

Stellt man die Potentialdifferenz als Funktion der Temperatur durch die Gleichung

$$(V - V')_t = (V - V')_0 (1 + \delta . t)$$

dar, so erhält man für die

Stromstärke = 0,059 Amp. $(V - V')_0 = 2{,}77$, $\delta = - 0{,}0102$,

Stromstärke = 0,28 Amp. $(V - V')_0 = 11{,}5$, $\delta = - 0{,}0106$.

Obschon die Potentialdifferenz $(V - V')_0$ auf etwa den 4 fachen Wert steigt, wenn die Stromstärke von 0,059 bis 0,28 Amp. wächst, ändert sich der Temperaturkoeffizient δ nur um 4 Proz.

Da die Versuche in Tab. VIIa bei der konstanten Stromstärke von 0,28 Amp. angestellt sind, ist für den Temperaturkoeffizienten der Potentialdifferenz $(V - V')$ der Wert $-0{,}0106$ einzusetzen. Bei konstanter Stromstärke ergab sich für die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Temperatur aus den Beobachtungen der Tab. VII

$$D_t = D_0 (1 + 0{,}0455 . t).$$

Soll die Potentialdifferenz konstant bleiben, so wird die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur durch die Gleichung

$$D_t' = \frac{D_0' (1 + 0{,}0455 . t)}{1 - 0{,}0106 . t}$$

oder in erster Annäherung durch:

$$D_t' = D_0' (1 + 0{,}0561 . t)$$

dargestellt. Diese starke Zunahme des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur ist im wesentlichen durch das Eisenrohr selbst bedingt; denn die Eigenschaften des Gases (Molekulargeschwindigkeit etc.) ändern sich gegenüber dem großen Koeffizienten 0,0561 nur wenig.

8. Resultate.

Ein unten geschlossenes, oben mit einem Glasrohr verbundenes Eisenrohr, das in einer einprozentigen wässerigen Lösung von Natronlauge stand, diente als Kathode bei einer Stromzuführung, die durch Platin stattfand. Der an der äußeren Oberfläche des Eisenrohres entwickelte Wasserstoff diffundierte in das Innere des Rohres. Es dauerte lange, bis sich ein stationärer Zustand hergestellt hatte; war dieser erreicht, so diffundierte pro Zeiteinheit eine konstante Wasserstoffmenge von außen nach innen.

1. Diese Menge war unabhängig von dem Druck, der im Innern des Rohres herrschte, soweit eine solche Druckänderung (von 0 bis 89 cm Quecksilber) herbeigeführt wurde. Ferner änderte sich die diffundierte Menge nicht, wenn der äußere Druck, der auf der Lösung und damit auf dem Eisenrohr lastete, von einer auf eine halbe Atmosphäre vermindert wurde. Es geht aus diesen Beobachtungen hervor, daß der wirksame Druck, der den Wasserstoff durch das Rohr von außen nach innen treibt, ganz anderer Art ist, als man zunächst voraussetzen möchte; es läßt sich aus den Versuchen, mit Rücksicht auf die Genauigkeit derselben, eine untere Grenze für den treibenden Druck ableiten; diese Grenze ergibt sich gleich 58 Atm.

2. Die Diffusion wächst mit zunehmender Temperatur bei konstanter Stromstärke ganz bedeutend; setzt man die Diffusion proportional einer Potenz der absoluten Temperatur, so ist diese Potenz wenigstens gleich 5.

3. Die Diffusion wächst bei konstanter Temperatur mit zunehmender Stromstärke, aber nicht dieser proportional, sondern langsamer.

4. Die unter 1 und 3 angegebenen Tatsachen lassen sich verstehen durch eine von Nernst angegebene Betrachtung, nach welcher der Druck, mit dem bei der elektrolytischen Zersetzung die abgeschiedenen Ionen gasförmig auftreten,

sehr groß werden kann und nur von der Potentialdifferenz abhängt, durch welche man elektrolysiert. Wenn man bei den unter 1 erwähnten Versuchen einen großen elektrolytisch hervorgerufenen Druck voraussetzt, der das Gas durch das Rohr treibt, so ist es verständlich, daß eine Druckänderung von einer halben Atmosphäre an der äußeren Wandung, oder von etwa 1,2 Atm. im Innern des Rohres, keinen erkennbaren Einfluß ausübt. Ferner ist auch der von Bellati und Lussana angegebene Versuch, nach welchem eine Diffusion von außen nach innen stattfindet, obschon im Innern ein Gegendruck von 20 Atm. vorhanden ist, nicht mehr auffallend.

5. Bei konstanter Temperatur und bei sonst gleichen Bedingungen (gleiche Lösung und gleiche Elektroden) wurde die diffundierte Menge der wirksamen Potentialdifferenz annähernd proportional gefunden.

Jena, Mai 1905.

(Eingegangen 25. Mai 1905.)

2. *Die Dämpfung von Kondensatorkreisen mit Funkenstrecke*[1]; *von Georg Rempp.*

Einleitung.

Seitdem in der drahtlosen Telegraphie fast ausnahmslos gekoppelte Systeme und damit Kondensatorkreise (Braun'sche Sender) zur Verwendung kommen, hat die Frage nach der Dämpfung von *Kondensatorkreisen mit Funkenstrecke* eine besondere Bedeutung gewonnen, um so mehr, als aus den bisherigen Messungen[2]) über diesen Gegenstand, soweit sie wenig-

1) Erweiterung einer Preisschrift, der mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät der Kaiser Wilhelms-Universität Straßburg vorgelegt am 1. März 1904 (Straßburger Dissertation).

2) *Literatur:* J. Trowbridge, Phil. Mag. **30.** 1890, photographierte den Funken im rotierenden Spiegel und schloß auf die Dämpfung aus der Zahl der Einzelfunken, die auf der Platte sichtbar waren.

H. Brooks, Phil. Mag. (2) **6.** p. 92 ff. 1901, benutzte Rutherford'sche maximal magnetische Stahlnadeln.

W. Kaufmann, Wied. Ann. **60.** p. 653 ff. 1897, bestimmte die im Funken entwickelte Wärme mittels eines modifizierten Riess'schen Lufthermometers. (Daselbst auch eine Zusammenstellung der früheren Literatur.)

A. Batelli und L. Magri, Phil. Mag. **5.** p. 1 ff. u. p. 620 ff. 1903, benutzten zur Bestimmung der Wärmewirkung sowohl des Funkens, wie des metallischen Schließungsbogens Toluolkalorimeter.

A. Maresca, Physik. Zeitschr. **4.** p. 9 ff. 1902. W. Kaufmann („Bemerkungen zu der Arbeit von A. Maresca"). Physik. Zeitschr. **4.** p. 161 ff. 1902. Maresca bediente sich einer ähnlichen Anordnung wie die beiden vorerwähnten, verwandte aber außer der Funkenstrecke, welche die Entladung einleitete, noch eine zweite, deren Wärmewirkung gemessen wurde.

R. Lindemann, Ann. d. Phys. **12.** p. 1012 ff. 1903. (Auszug der Göttinger Inauguraldissertation.) Der Verf. fand die Funkenenergie als Differenz der aus Kapazität und Anfangspotential $c V^2/2$ berechneten Gesamtenergie und der bolometrisch gemessenen Joule'schen Wärme im Drahtkreis.

stens den praktisch allein in Betracht kommenden Fall (*geringen Widerstand des metallischen Schließungskreises*) realisierten, das eine wenigstens unzweifelhaft hervorgeht, daß dann eben der *Funke die hauptsächlichste Quelle des Energieverlustes* bedeutet. Für die Praxis der drahtlosen Telegraphie sind aber die bisherigen Beobachtungen unzureichend. Denn teils wurden von der gebräuchlichen vollkommen verschiedene Anordnungen gebraucht (z. B. Hilfsfunkenstrecke bei Maresca, Simons und Slaby), teils wurden die in Betracht kommenden Größen (Kapazität, Selbstinduktion, Größe der Funkenkugeln und *ganz besonders die Funkenlänge*) nicht genügend variiert. Außerdem stimmen die Ergebnisse der verschiedenen Beobachter teilweise sogar qualitativ nicht überein. Zwar sind sie darin einig (von der oft völlig verschiedenen Größenordnung der gefundenen Werte abgesehen), daß mit wachsendem Widerstande der metallischen Strombahn auch der „Funkenwiderstand“ [1]) zunimmt, daß er dagegen mit wachsender Kapazität abnimmt. Aber bezüglich der Abhängigkeit des „Funkenwiderstandes“ von der Funkenlänge bez. dem Anfangspotential widersprechen sich die Angaben vollkommen.

K. Simons, Ann. d. Phys. 13. p. 1044 ff. 1904, verglich den Einfluß einer Hilfsfunkenstrecke auf die Vergrößerung der Dämpfung mit demjenigen von eingeschaltetem metallischen Widerstand. Für den Widerstand der Entladefunkenstrecke erhielt er angenäherte Werte durch Extrapolation.

A. Slaby, Elektrotechn. Zeitschr. 25. p. 915 ff. 1904, verfuhr nach der ersten Methode des vorgenannten unter Benutzung einer abweichenden Versuchsanordnung.

Eben nach Abschluß dieser Arbeit erschien: P. Drude, Ann. d. Phys. 14. p. 709 ff. 1904; Hr. Drude benutzte ebenfalls die Bjerknes'sche Resonanzmethode mit einer von der nachstehend beschriebenen etwas verschiedenen Anordnung. Seine Messungen beziehen sich auf verhältnismäßig kleine Funkenlängen.

1) Der „*Funkenwiderstand*“ w_f soll hier und im folgenden dadurch definiert sein, daß das Produkt $w_f i^2$ die im Funken während der Zeiteinheit verbrauchte Energie darstellt, wenn i den gesamten Strom durch einen Querschnitt bedeutet. In analoger Weise sprechen wir von dem „*Gesamtwiderstand*“ w des Kondensatorkreises. In dem Ausdruck wi^2 ist demnach nicht nur die Energie enthalten, die im Drahtkreis als Joule'sche Wärme, sowie im Funken verzehrt wird, sondern auch der etwaige Energieverbrauch in dem Dielektrikum der Kondensatoren.

§ 1. Wahl der Methode.

Für die Wahl der Methode waren mir folgende Gesichtspunkte maßgebend:

1. Was die Praxis in erster Linie interessiert, ist die *gesamte Dämpfung* des Kondensatorkreises, erst in zweiter Instanz die Frage, wie sich dieselbe auf die verschiedenen Teile des Kondensatorkreises verteilt. Ich glaubte daher vor allem von der zu wählenden Methode verlangen zu müssen, daß sie jedenfalls die *gesamte Dämpfung* richtig ergebe.

2. Weiter sollte sie es ermöglichen, die *praktischen Verhältnisse* (abgesehen von der Energieübertragung auf den Senderdraht) möglichst getreu zu verwirklichen, z. B. ein Induktorium zur Ladung der Flaschen zu benutzen und viele Entladungen aufeinander folgen zu lassen etc.

3. Schließlich mußte man fordern, alle in Betracht kommenden Größen, vor allem aber die *Funkenlänge*, innerhalb *viel weiterer Grenzen variieren* zu können, als es bisher geschehen war.

Im Hinblick auf später zu besprechende Tatsachen (vgl. § 5) wäre es wohl das theoretisch einfachste und einwandfreieste gewesen, die zeitliche Abnahme der Amplituden mittels der Braun'schen Röhre in der von J. Zenneck[1]) angegebenen Weise zu verfolgen. Aber die Braun'sche Röhre wird für diesen Zweck unbrauchbar bei Wechselzahlen, die 10^6 bedeutend übersteigen. So blieb nur die Möglichkeit, die Bjerknes'sche Resonanzmethode[2]) zu verwerten, von der man wenigstens einen gewissen Mittelwert der Dämpfung erwarten durfte (vgl. § 5). Man läßt hierbei den Kondensatorkreis, dessen Dämpfung bestimmt werden soll, in extrem loser Koppelung auf einen zweiten induzieren, dessen Wechselzahl veränderlich ist. Es gelang, diese Methode nach einigen Vorversuchen experimentell ziemlich bequem auszuarbeiten; einen Nachteil bildete nur eine gewisse Umständlichkeit der Rechnung, die sich ungeachtet der Benutzung von Hilfskurven nicht völlig beheben ließ.

---

1) J. Zenneck, Ann. d. Phys. **7.** p. 801 ff. 1903; **13.** p. 822 ff. 1904.
2) V. Bjerknes, Wied. Ann. **55.** p. 121 ff. 1895; **44.** p. 85 ff. 1891.

§ 2. **Die experimentelle Anordnung. (Fig. 1.)**

a. Für die zu untersuchenden Kondensatorkreise (*„Primärkreise“*) wurde die sog. „symmetrische Schaltung“ (Teslaschaltung) mit zwei Kondensatorbatterien gewählt, schon aus dem Grunde, um ohne Gefährdung der Kondensatoren zu möglichst hohen Entladungspotentialen gelangen zu können. Die

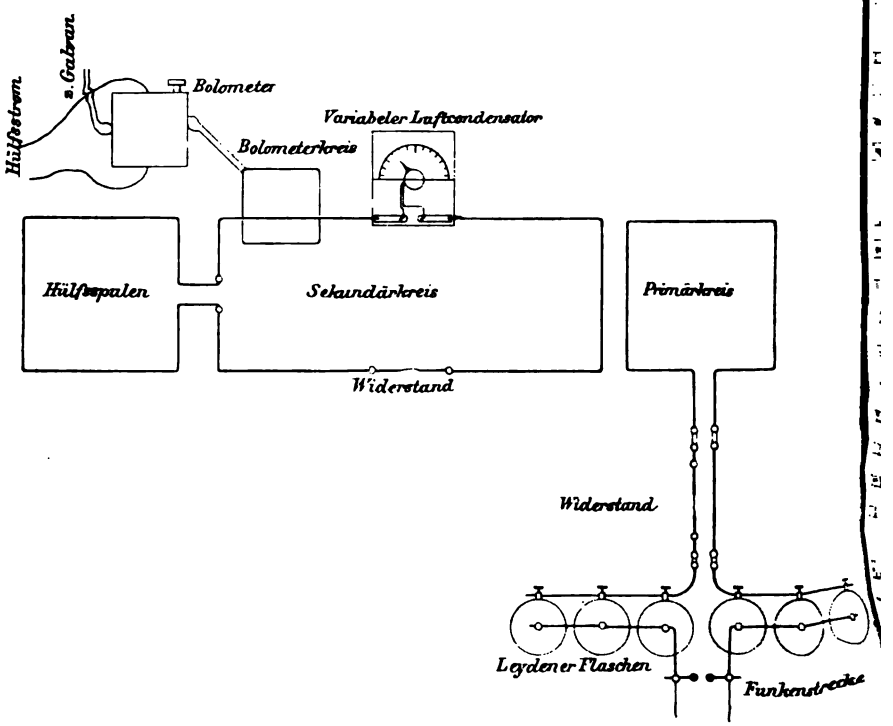


Fig. 1.

Kondensatoren waren zylindrische Flaschen aus *englischem Flintglas* (vgl. § 4d u. e), die sorgfältig innen und außen mit Stanniol belegt und zur Sicherung guter Kontakte mit einer zweiten, fest angedrückten bez. angezogenen Umkleidung von Zinkblech versehen waren. Ihre Kapazität wurde nach der Stimmgabelmethode[1]) ermittelt.

1) Fr. Kohlrausch, Praktische Physik. 9. Aufl. 1901. p. 529.

Ihre inneren Belegungen führten durch kurze Drähte zur Funkenstrecke, die äußeren waren durch *Selbstinduktionsspulen* verbunden. Es waren dies quadratische Spulen von 1—5 Windungen blanken Kupferdrahtes. Die Seitenlänge der Quadrate betrug 40 cm, der Durchmesser des Drahtes 0,4 cm, der Abstand zweier Windungen 3 cm; zur Isolation diente Hartgummi.

Bei manchen Versuchsreihen wurde zwischen diese Spulen und die Flaschen ein Zwischenstück eingeschaltet, das zur Aufnahme von *Widerständen* eingerichtet war (vgl. Fig. 1). Diese bestanden aus dünnen Drähten von Nickelin, Manganin und Neusilber, die sich zur Kühlung in Petroleum befanden.

Die *Funkenstrecke*, mit Mikrometerschraube verstellbar, erlaubte die Ablesung von 0,01 cm. Es konnten verschiedene Kugeln eingesetzt werden. Benutzt wurden *Zinkkugeln* (vgl. § 5 f.) von 5, 4, 3 und 1,5 cm Durchmesser. Mit den letzteren wurde die überwiegende Mehrzahl der Versuche angestellt. Sobald sie durch den Funken einigermaßen angefressen waren, in der letzten Zeit sogar nach jedem einzelnen Versuche, wurden sie mittels eines dafür hergestellten Drehstahles abgedreht und nur noch mit feinstem Schmirgelpapier nachpoliert, so daß der vordere Krümmungsradius stets erhalten blieb. Von Zeit zu Zeit wurden sie durch neue ersetzt.

b. Der „*Sekundärkreis*“, auf den in möglichst loser Koppelung der Primärkreis induzierte, bildete ein Drahtrechteck von 40 bez. 100 cm Seitenlänge aus 0,45 cm starkem Kupferdraht. Die eine Langseite war zur Aufnahme von Widerständen unterbrochen (dünne Drähte von Neusilber und Manganin in Luft, Widerstand etwa 0,1, 0,2 und 0,3 Ohm); in der Mitte der anderen Langseite war ein *Luftkondensator* der „Gesellschaft für drahtlose Telegraphie“[1]) angeschlossen. Die Kapazität desselben konnte in den Grenzen von ca. 50 bis $2200 \cdot 10^{-6}$ Mikrof.[2]) variiert werden, und zwar zeigt die Eichkurve von 10—170° vollständig linearen Verlauf. Schließlich konnten an der einen Schmalseite Hilfsspulen eingeschaltet werden von derselben Art wie die schon besprochenen. —

1) Joh. Dönitz, Elektrotechn. Zeitschr. 24. p. 920 ff. 1903.
2) $1 \cdot 10^{-6}$ Mikrof. = 0,9 cm (elektrostatisch).

Zu einigen Versuchsreihen, bei denen eine größere Wechselzahl erforderlich war, diente ein kleinerer Kreis; es war ein Rechteck von 20 bez. 50 cm Seitenlänge.

Der Sekundärkreis induzierte wiederum in loser Kopplung auf eine quadratische Spule (20 cm Seitenlänge), bestehend aus vier Windungen eines 0,19 cm starken, guttapercha-isolierten Drahtes. An diesen war das *Bolometer* angeschaltet, das in der bekannten Anordnung von Rubens und Paalzow[1]) gebraucht wurde. Es war bespannt mit einem 0,0025 cm starken Eisendraht von Hartmann & Braun. Mit Gleichstrom gemessen ergab sich für die Bahn, die die Schwingungen zu durchlaufen hatten, ein Widerstand von 11,2 Ohm. Den Hilfsstrom lieferten drei Akkumulatoren unter Vorschaltung von 40 Ohm. Zwischen Bolometer und Galvanometer befanden sich zwei kleine Drosselspulen, um den Schwingungen den Weg zum Galvanometer vollkommen zu verlegen.

c. Zum Laden der Flaschen dienten wechselweise *drei Induktoren*[2]); ein kleinerer, zu den meisten Versuchen ein 30 cm-Funkeninduktor der A.E.-G. und schließlich, als dieser nicht mehr ausreichte, ein solcher von 50 cm Schlagweite. Den Primärstrom lieferten 2 bis 36 Akkumulatoren.

Betrieben wurden sie stets durch einen *Quecksilber-Turbinenunterbrecher* der A.E.-G., dessen Motor durch einen besonderen Strom seinen Antrieb erhielt; er gab nur *eine* Unterbrechung bei jeder Umdrehung. Die Tourenzahl wurde im ganzen Verlauf der Versuche zwischen etwa 6 und 20/sec variiert. — Bei allen derartigen Messungen hat es sich stets als ein ganz wesentliches Erfordernis herausgestellt, daß bei jeder Unterbrechung des Primärstromes nur *eine einzige* Entladung erfolgt; gehen jedesmal mehrere Funken *(„Partialfunken")* über, so leidet die Regelmäßigkeit der Galvanometerausschläge sofort und unter Umständen so stark, daß irgendwelche Ablesung unmöglich wird. Um diese Bedingung zu erfüllen, mußte der Primärstrom durch Änderung der Zahl der Akkumulatoren sowie in engen Grenzen mittels eines vorgeschalteten Schiebewiderstandes möglichst genau so regu

1) A. Paalzow u. H. Rubens, Wied. Ann. 37. p. 529. 1889.
2) Vgl. Anm. p. 633.

liert werden, daß nur ein Funke bei jeder Unterbrechung eben regelmäßig überging.[1]) Kontrolliert wurde einige Male die Abwesenheit von Partialfunken durch Betrachtung des Funkens im rotierenden Spiegel. Viel sicherer aber macht sich ihr etwaiges Vorhandensein für das einigermaßen geübte Gehör bemerkbar in einer sofortigen Änderung des Knalles, außerdem in dem besprochenen Unruhigwerden der Galvanometerausschläge. — Der Induktor befand sich stets etwa 11 m von dem Galvanometer entfernt; trotzdem wurde selbstverständlich der übrigens sehr geringe Einfluß des ersteren auf die Ausschläge in Rechnung gezogen. Der Primärstrom wurde immer nur für die Dauer einer einzelnen Ablesung geschlossen.

Bei einer Versuchsreihe verwandte ich zum Laden der Kondensatoren eine 20 plattige *Töpler'sche Influenzmaschine*, mittels eines Schmidt'schen Wassermotors betrieben. Trotz dieses nichts weniger als vollkommenen Antriebsmittels und trotzdem diese Versuche gerade in den Hochsommer fielen, war die Konstanz und Ruhe der Galvanometerausschläge eine so gute, wie man sie bei Induktorladung nur selten erhielt.

d. Einige Versuche stellte ich auch in der Weise an, daß ich den Primärkreis *direkt* auf den Bolometerkreis induzieren ließ. Es konnte so die Abhängigkeit des Stromeffekts $\int i^2 dt$ von der Funkenlänge für Kugeln von verschiedenem Radius festgestellt werden (Fig. 13).

§ 3. Die Methode.

Es bedeute im folgenden für den Primärkreis: n_0 Wechselzahl, C Kapazität, P Selbstinduktion, α zeitliche Dämpfung (Dämpfungsfaktor), γ logarithmisches Dekrement. Die entsprechenden Bezeichnungen für den Sekundärkreis seien: n, c, p, β, δ. y sei der „thermische Integraleffekt" $= \int_0^\infty i^2 dt$

1) Man vermeidet auf diese Weise, daß die Größe des Induktors das log. Dekrement beeinflußt, wie Hr. Drude das konstatiert: die Werte des log. Dekrementes, die bei Ladung mit den verschiedenen Induktoren erhalten wurden, stimmten untereinander, sowie mit den Werten, welche sich bei Ladung mit der Influenzmaschine ergaben, gut überein (vgl. § 7 (8) und Fig. 11).

bei der Wechselzahl n im Sekundärkreis. Der Index 0, an die während eines Versuches variabelen Größen c und y gehängt, bedeute diese Größen für den Spezialfall, daß beide Kreise in der Wechselzahl übereinstimmen (Fall der „Isochronität“: $n = n_0$).

a. Führt man in die Bjerknes'sche Gleichung für die Resonanzkurve [1]) die *Wechselzahlen* (statt der Schwingungsdauern) und den *thermischen Integraleffekt* (statt des elektrischen) ein, so gewinnt die Gleichung die Form:

$$\omega = \frac{\gamma + \delta}{2} = \pi z \sqrt{\frac{y}{y_0 - y}}, \quad z = 1 - \frac{n}{n_0}.$$ [2])

Aus dieser Gleichung geht hervor, daß für $n = n_0$ y ein Maximum y_0 hat, und daß, wenn n/n_0 als Abszisse, y als Ordinate aufgetragen wird, die Kurve rechts und links von diesem Isochronitätspunkte symmetrisch verläuft.

Die Änderung der Wechselzahl des Sekundärkreises wurde nur durch Variation seiner Kapazität bewirkt. Ist also c die Kapazität bei der Wechselzahl n, so gilt

$$\text{(I)} \qquad \omega = \frac{\gamma + \delta}{2} = \pi \left(1 - \sqrt{\frac{c_0}{c}}\right) \cdot \sqrt{\frac{y}{y_0 - y}}.$$

Die Resonanzkurve wurde gezeichnet, indem zu Abszissen die Kapazitäten des Sekundärkreises (oder vielmehr die diesen proportionalen Teilstriche des Luftkondensators), zu Ordinaten die *reduzierten* (vgl. p. 636 (6)) Galvanometerausschläge genommen wurden. Dann wurden je sechs Werte für $\omega = (\gamma + \delta)/2$ nach Gl. (I) aus der oberen Hälfte der Kurve berechnet und das Mittel gebildet.

b. Bezüglich der Voraussetzungen dieser Methode ist zu bemerken:

1. Für die Gültigkeit der Gleichung wird vorausgesetzt, daß die Rückwirkung des Sekundärkreises auf den Primärkreis verschwinde. Die Empfindlichkeit der bolometrischen Methode gestattete die Koppelung zwischen beiden stets ge-

1) V. Bjerknes, l. c. p. 149, Gleichung 23c.

2) Außer den von Bjerknes bei der Ableitung der Gleichung gemachten Voraussetzungen (vgl. § 3, b) wird hierbei weiter angenommen, daß der Dämpfungsfaktor auch des Sekundärkreises während der Aufnahme der Resonanzkurve ungeändert bleibe. Vgl. die Herleitung der Gleichung bei J. Zenneck, Elektromagn. Schwingungen u. drahtlose Telegraphie p. 592 ff. Stuttgart 1905.

gend lose zu nehmen.[1]) Daß dies der Fall war, geht daraus rvor, daß eine weitere Lockerung der Koppelung an dem erte von ω nichts Wesentliches änderte.

2. Die Theorie verlangt, daß während der Aufnahme der sonanzkurve die Dämpfungsfaktoren α und β nicht geändert rden. Für α ist dies von vornherein erfüllt. β jedoch hängt ßer von der Energieabgabe an den Bolometerkreis und von irbelströmen in den Kondensatorplatten) von dem effektiven iderstande der Leitungsbahn des Sekundärkreises ab. Dieser chst proportional $\sqrt{n}$ an. Nun wird aber n nur um geringe träge geändert, ferner bildet δ nur einen kleinen Bruchl von $2\omega = \gamma + \delta$, so daß dieser Einfluß unbedeutend wird.

3. Eine weitere Vorbedingung ist die, daß $z^2 = (1 - n/n_0)^2$ in sei gegen 1. Tatsächlich betrug z in dem Verlaufe der irve, der zur Berechnung herangezogen wurde, einige wenige ndertstel, meist nur Bruchteile eines solchen. Dieser Vorauszung war also genügt.

4. Ebenso ist dies der Fall bezüglich der Forderung, daß $= (\gamma + \delta)^2/4$ klein sei gegen π^2, wie eine Vergleichung der hlenwerte (§ 6) ohne weiteres ergibt.

5. Es wird angenommen, daß das Verhältnis des Stromkts im Bolometerkreise zu demjenigen im Sekundärkreise der Wechselzahl unabhängig sei. Das ist streng der ll, wenn seine Induktanz sehr groß ist gegen seinen iderstand.[2]) Führt man für unseren Fall die Rechnung rch und nimmt man dabei die Permeabilität des Eisenhts für schnelle Schwingungen zu etwa 100 μ_0[3]) an, so det man, daß Induktanz und effektiver Widerstand etwa n gleicher Größenordnung waren. In diesem Falle ist das rhältnis von der Wechselzahl abhängig. Tatsächlich ist r den vorliegenden Fall, d. h. innerhalb der engen Grenzen,

---

1) Fig. 1 gestattet keinen Schluß auf die Koppelung zwischen imär- und Sekundärkreis. Von Ausnahmefällen abgesehen, war der stand zwischen den beiden Kreisen stets größer als er in der Figur rgestellt ist und betrug meist zwischen den zunächst gelegenen Teilen hr als $^1/_2$ m.

2) Vgl. z. B. N. Papalexi, Straßburger Inauguraldissertation 1904.

3) μ_0 = Permeabilität des Vakuums. Über die Annahme vgl. Zenneck, Elektromagn. Schwingungen p. 484.

in denen zur Aufnahme einer Resonanzkurve die Wechselzahl des Sekundärkreises geändert zu werden brauchte, der Einfluß dieses Faktors zu vernachlässigen.[1])

6. Die Ausschläge des Galvanometers wurden mittels Gleichstroms auf ihre Proportionalität mit dem Quadrat der Stromstärke im Bolometer untersucht, wobei die Rubens-Paalzow'sche Anordnung sehr bequem war. Die Proportionalität war sehr nahezu vorhanden; dennoch wurden die beobachteten Galvanometerausschläge stets auf Grund der Eichkurve reduziert (vgl. p. 634).

7. Mit der Wechselzahl des Sekundärkreises ändert sich während eines Versuches der Widerstand des Bolometerdrahtes. Tatsächlich ist aber wegen seines sehr geringen Durchmessers innerhalb der in Betracht kommenden Variationen der Wechselzahl diese Änderung nur unbedeutend.

Weitere Einschränkungen siehe § 4a und § 5.

c. Die Resonanzkurve liefert nur die *Summe der Dekremente* von Primär- und Sekundärkreis. Jedoch liefert die Bjerknes'sche Resonanztheorie auch das Mittel, das log. Dekrement des Sekundärkreises — und damit auch dasjenige des Primärkreises — *allein* zu erhalten. Es werde δ durch Einschaltung von Widerständen in den Resonanzkreis um meßbare Beträge η_1, η_2 etc. vergrößert und jedesmal der maximale (reduzierte) Galvanometerausschlag y_{01}, y_{02} etc. abgelesen. Es gilt dann:[2])

$$y_0\,\delta(\gamma+\delta) = y_{01}(\delta+\eta_1)(\gamma+\delta+\eta_1) = y_{02}(\delta+\eta_2)(\gamma+\delta+\eta_2) \text{ etc.}$$

$$\text{(II)} \qquad \delta = \frac{y_{01}\,\eta_1(\gamma+\delta+\eta_1)}{(y_0-y_{01})(\gamma+\delta)-y_{01}\,\eta_1}.$$

Nach dieser Formel wurde δ in jeder Messungsreihe einmal bestimmt als Mittelwert von je drei Messungen mit verschiedenen Zusatzdekrementen η, die gut miteinander übereinstimmten. Während der ganzen Messungsreihe blieb alles, was irgendwie Einfluß auf die Größe von δ haben konnte, z. B. die Koppelung zwischen Sekundärkreis und Bolometer, unverändert. δ betrug höchstens ca. $(\gamma+\delta)/5$.[3])

1) Vgl. J. Zenneck, Elektromagn. Schwingungen p. 608.

2) V. Bjerknes, l. c. p. 153. Gleichung 25 b.

3) Es ist erforderlich, die Dämpfung des Sekundärkreises in dieser Weise experimentell zu bestimmen, weil der Wert von δ außer durch den

Die Berechnung der *Zusatzdekremente* η_1, η_2, η_3 setzt die Kenntnis der Zusatzwiderstände w_1, w_2, w_3 voraus, sowie die des Selbstinduktionskoeffizienten p des Sekundärkreises. Die *Widerstände* wurden auf den für die betreffende Wechselzahl gültigen Wert reduziert mittels der von J. Zenneck[1]) angegebenen Kurven. Die Korrektion war meist sehr gering und betrug höchstens 2 Proz. — Der *Selbstinduktionskoeffizient* des Drahtrechtecks wurde berechnet zu 2676 cm, derjenige der Zuleitungen zum Luftkondensator zu 80 cm und die gesamte Selbstinduktion p des Resonanzkreises danach angenommen zu 2760 cm.[2])

Waren Hilfsspulen angeschaltet, so wurde die Selbstinduktion des Sekundärkreises auf den für den einfach rechteckigen Resonanzkreis angenommenen Wert 2760 cm experimentell zurückgeführt, indem der Sekundärkreis einmal ohne, einmal mit den Hilfsspulen mit einem festen Kondensatorkreis auf Resonanz gestellt wurde.

Aus $\omega = (\gamma + \delta)/2$ und δ wurde γ, dann $\alpha = \gamma \cdot n_0/2$ und schließlich der „*Gesamtwiderstand*“ w des zu untersuchenden Kondensatorkreises abgeleitet aus der Beziehung $\alpha = w/2P$. Der *Selbstinduktionskoeffizient* P des Primärkreises, der hier erscheint, wurde wiederum erhalten aus der für den Isochronismus geltenden Formel $c_0 \cdot p = CP$, wo für C der experimentell ermittelte Wert für die Kapazität des Primärkreises eingesetzt wurde (vgl. § 4d). P (und demnach auch c_0) ändert sich etwas im Verlauf einer Messungsreihe (bei größeren Funkenlängen) durch das Auseinanderziehen der Kugeln; P wurde daher zu jedem einzelnen Werte von γ aufs neue berechnet.

d. Bei denjenigen Versuchsreihen, welche den Zusammenhang zwischen der Dämpfung eines Kondensatorkreises mit Funkenstrecke und dem metallischen Widerstand seiner Strom-

---

Widerstand der Leitungsbahn des Sekundärkreises auch durch die Energieabgabe auf den Bolometerkreis und durch Wirbelströme in den Kondensatorplatten bedingt ist. Tatsächlich beträgt der allein aus dem Widerstande der Strombahn berechnete Wert des Dekrementes etwa die Hälfte des experimentell bestimmten.

1) J. Zenneck, Ann. d. Phys. **11.** p. 1135 ff. 1903.

2) Inzwischen ist von Hrn. Fischer diese Zahl experimentell bestätigt worden.

bahn feststellen sollten, konnte einfacher verfahren werden. Angenommen, es werden in den Primärkreis cet. par. Widerstände eingeschaltet, und sein logarithmisches Dekrement steige infolgedessen von γ auf γ_1, γ_2 etc; gleichzeitig seien die maximalen Galvanometerausschläge y_0, y_{01}, y_{02} etc. beobachtet worden, so gilt die Beziehung:

$$y_0 \gamma (\gamma + \delta) = y_{01} \gamma_1 (\gamma_1 + \delta) = \text{ etc.}$$

Also:

$$\text{(III)} \qquad \gamma_1 = \sqrt{\frac{y_0}{y_{01}} \gamma (\gamma + \delta) + \frac{\delta^2}{4}} - \frac{\delta}{2},$$

oder im vorliegenden Falle hinreichend genau:

$$\text{(IIIa)} \qquad \gamma_1 = \sqrt{\frac{y_0}{y_{01}} \gamma (\gamma + \delta)} - \frac{\delta}{2}.$$

Auf diesem Wege sind die Tabellen § 6 III. ermittelt worden.

§ 4. Neben- und Vorversuche.

a. Unmittelbar ehe der Funke übergeht, ist die Spannungsverteilung im Kondensatorkreise eine wesentlich andere als von der Zeit an, wo der normale Zustand erreicht, der Strom quasistationär geworden ist. Zwischen dem ersten Einsetzen des Funkens und diesem Zeitpunkte muß daher ein Zeitraum liegen, während dessen der eine Zustand in den anderen übergeht, und während dessen die Strom- und Spannungsverhältnisse andere sind als während der normalen Schwingungen. Es war daher die Frage von vornherein nicht von der Hand zu weisen, ob nicht vielleicht gerade jene ersten „*vorquasistationären*" Elektrizitätsbewegungen den Zustand der Funkenstrecke und damit die Dämpfung der nachfolgenden Schwingung wesentlich mitbedingen. Zur Entscheidung dieser Frage diente die in Fig. 2 skizzierte An-

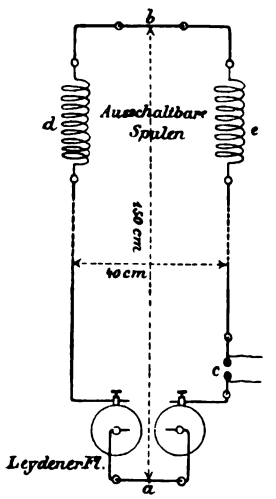


Fig. 2.

Anordnung zur Untersuchung der Abhängigkeit des log. Dekrementes von der Lage d. Funkenstrecke.

ordnung, die ohne weiteres verständlich ist. Mittels Quecksilbernäpfen kann bei *a*, *b* und *c* rasch und ohne Änderung der geometrischen Konfiguration an einer dieser Stellen eine Funkenstrecke, an den beiden anderen je ein Drahtbügel eingeschaltet werden. Auf diese Weise war es möglich (je nach der Lage der Funkenstrecke) die Spannungsverteilung vor dem Einsetzen des Funkens stark zu ändern. Eine Folge davon mußte jedenfalls auch eine starke Änderung der Verhältnisse in der Übergangszeit sein, und es war, wenn die obenstehende Vermutung richtig war, je nach der Lage der Funkenstrecke eine andere Dämpfung zu erwarten.

Beobachtet wurden die Maximalausschläge des Galvanometers; sie sind (vgl. § 3, Gleichung III) proportional $1/\gamma(\gamma+\delta)$ oder nahezu proportional $1/\gamma^2$, geben also ein gutes Mittel, etwaige Dämpfungsunterschiede selbst von geringer Größe zu konstatieren. — Es ergaben sich nun bei einer Messungsreihe folgende Mittelwerte:

Funkenlänge ca. 1 cm.

$C = 1014 \cdot 10^{-6}$ Mikrof. $P = 8450$ cm $\cdot n_0 = 3{,}44 \cdot 10^6$/sec.

Funkenstrecke bei	Ausschlag (Skalenteile)
b	50,5
c	49
b	53
c	52
a	50
b	50

Bei einer anderen Reihe, bei der die Spulen bei *d* und *e* ausgeschaltet waren:

Funkenlänge ca. 1 cm.

$C = 1014 \cdot 10^{-6}$ Mikrof. $P = 4250$ cm. $n_0 = 4{,}85 \cdot 10^6$/sec.

Funkenstrecke bei	Ausschlag			
a	100	92	102	40
b	102	92	103	40

Die Dämpfung war also bei symmetrischer Lage der Funkenstrecke (*a* und *b*) genau gleich, bei möglichst unsymmetrischer (Lage *c*) betrug der Zuwachs zum log. Dekrement höchstens 1 Proz. Die *Lage der Funkenstrecke* im Schließungs-

kreise ist also nahezu *gleichgültig*. Damit fällt auch die Vermutung, die zu diesen Versuchen führte. — Deshalb wurde auch davon Abstand genommen, die Untersuchungen auf solche Kondensatorkreise auszudehnen, bei denen — im Gegensatz zu der von mir verwendeten „symmetrischen" Schaltung — nur *ein* Kondensator, bez. *eine einzige* Batterie gebraucht wird.

b. Legt man die *Zuleitungsdrähte zum Induktor nicht unmittelbar an die Funkenstrecke* [1]), so geht ein Teil der Energie des Flaschenkreises auf sie über und zwar um so mehr, je größer die Selbstinduktion des Leitungsbogens ist, der zwischen den Drähten eingeschlossen ist, am meisten also, wenn die Drähte unmittelbar zu den Flaschen führen. Die Vergrößerung der Dämpfung des Flaschenkreises durch die auf den Zuleitungsdrähten erregten Schwingungen ist aber selbst dann verhältnismäßig gering (da parallele Drähte nur wenig Energie ausstrahlen). Ganz bedeutend aber wächst das Dekrement des Kondensatorkreises, wenn in die Zuleitungsdrähte zum Induktor Widerstände (Röhren mit wässeriger $CuSO_4$-Lösung) eingeführt werden. So gingen in dem ungünstigsten Falle (Widerstand je = ca. 1000 Ohm) die Maximalausschläge von 100 auf 26,5, von 65 auf 16 Skalenteile herunter, das log. Dekrement betrug also ungefähr das Doppelte des ursprünglichen Wertes. Schaltet man aber zwischen den Enden der Leitungsdrähte und dem Flaschenkreis sehr hohe Widerstände (z. B. Leitungswasser oder $CuSO_4$-Lösung in dünnen Kapillaren), so werden überhaupt keine Schwingungen beträchtlicher Amplitude mehr in den Drähten erregt, gleichgültig wie groß der Bogen der Strombahn ist, den sie umfassen, und die Dämpfung des Primärkreises bleibt in jedem Falle ungeändert. Ein Gleiches erreicht man bei den von mir benutzten Kondensatorkreisen durch Einschaltung kleiner, einige Millimeter langer Zuleitungsfunkenstrecken (wie bei dem Righi'schen Radiator). — Bei meinen Messungen waren die Zuleitungsdrähte stets *unmittelbar an die Funkenstrecke* angelegt, ein Energieverlust der geschilderten Art also praktisch nicht vorhanden. Es zeigte sich

1) Auf diesen Punkt hat inzwischen auch Hr. Drude hingewiesen. Vgl. P. Drude, Physik. Zeitschr. **23**. p. 747. 1904; Ann. d. Phys. **14**. p. 742. 1904.

dies darin, daß es für die Dämpfung des Primärkreises bei dieser Lage ganz gleichgültig blieb, ob man kleine oder große Widerstände oder kleine Funkenstrecken in die Zuleitungen einschaltete.

c. Es hatte zuerst die Absicht bestanden, die Selbstinduktion des Sekundärkreises nicht nur während eines Versuches bez. einer Versuchsreihe, sondern während des ganzen Verlaufes der Untersuchung überhaupt unverändert zu lassen, und nur die Kapazität zu variieren. Und zwar sollten die kleineren Variationen, wie es auch in der definitiven Versuchsanordnung tatsächlich geschah, mittels des Luftkondensators, die größeren aber durch je nach Bedarf diesem parallel geschaltete *Mikanitkondensatoren* geschehen. Diese Absicht erwies sich als unausführbar, weil diese Mikanitkondensatoren für schnelle Schwingungen eine andere Kapazität besaßen als die experimentell (nach der Stimmgabelmethode) gemessene und außerdem Energie absorbierten.[1]) Z. B. ergaben Versuche bei einer Wechselzahl $n_0 =$ ca. $3 . 10^6$/sec die folgenden Resultate, wo mit c die Kapazität für langsame Ladung und Entladung, mit c' die für die betreffende Wechselzahl gültige Kapazität, mit y_0 der maximale Galvanometerausschlag vor, mit y_0' derjenige nach Einschalten der Mikanitkondensatoren bezeichnet sei:

c	c'	y_0	y_0'
526	420	27	$19^1/_2$
1880	1580	27	10,5

d. Es fragt sich nun, inwiefern die für den Primärkreis benutzten *Leydener Flaschen* ähnliche Erscheinungen zeigen. Für *englisches Flintglas* (light flint glass, aus dem die Flaschen bestanden) ist von Hopkinson u. Wilson[2]) die Konstanz der

---

1) Es geschahen diese Versuche in der Weise, daß dem Luftkondensator ein Mikanitkondensator parallel geschaltet wurde, und die dadurch bewirkte Änderung der Wechselzahl durch Verschiebung des Luftkondensators kompensiert wurde. Dabei waren große Selbstinduktionsspulen in den Sekundärkreis eingeschaltet, damit die durch das Parallelschalten des Mikanitkondensators bewirkten Änderungen der Selbstinduktion vernachlässigt werden könnten.

2) J. Hopkinson u. E. Wilson, Phil. Trans. 189. p. 109ff. 1897.

Dielektrizitätskonstante auch für hohe Wechselzahlen (2.10^6/sec) angegeben, und Messungen, die ich in dieser Richtung unternahm, haben dies innerhalb der Versuchsfehler bestätigt. Die Art und Weise, nach der ich die Selbstinduktion des Primärkreises berechnete und damit aus der Dämpfung des Primärkreises seinen „Gesamtwiderstand" ableitete (vgl. § 3 c), ist also wohl einwandfrei.

e. Dagegen bleibt die Frage offen, ob auch *Flintglas* als Dielektrikum *Energie absorbiert.*[1]) Für die praktische Bedeutung der vorliegenden Versuche ist diese Frage, in erster Instanz wenigstens, ohne Belang. Denn angenommen auch, daß ein Teil der Dämpfung auf die Rechnung der Kondensatoren zu setzen sei, so sind Flintglasflaschen immerhin für die Technik noch bis jetzt das beste Material (da Luftkondensatoren im Sender für sie nicht in Betracht kommen können). Es kommt für die Praxis hauptsächlich nur darauf an, wie groß bei Glasflaschen gegebener Kapazität, bei gegebener Selbstinduktion, Funkenlänge etc. die *gesamte Dämpfung* oder, daraus berechnet, der „*Gesamtwiderstand*" ist.

f. Als Material für die Funkenkugeln wurde Zink genommen, wie das in neuerer Zeit auch sonst meist gebraucht wird. Mit Messingkugeln ließ sich durchaus nicht die erforderliche Regelmäßigkeit erzielen.

§ 5. Beobachtungen.

Weitaus der wichtigste Zweifel, der sich gegen die benutzte Methode erhebt, betrifft die Frage, ob bei den untersuchten Kondensatorkreisen mit Funkenstrecke die Kurve, welche die Amplitude als Funktion der Zeit darstellt (die „*Amplitudenkurve*"), wirklich, wie die Theorie es fordert, durch eine *Exponentialfunktion* $e^{-\alpha t}$ darstellbar sei. Denn nur in diesem Falle ist das Verhältnis zweier aufeinander folgender

1) Versuche, welche die Energieabsorption einer der von mir benutzten Flaschen ermitteln sollten, haben das eine wenigstens mit Sicherheit ergeben, daß die Energieabsorption solcher Flintglasflaschen, wenn eine solche überhaupt vorhanden ist, klein ist gegen diejenige von Mikanitkondensatoren.

Amplituden während des ganzen Ablaufes der Schwingungen konstant; nur in diesem Falle kann also von einem *konstanten log. Dekremente* überhaupt die Rede sein. Untersuchungen von Richarz und Ziegler[1]) ließen die Verneinung der Frage als sehr wahrscheinlich erscheinen. Die Messungen von J. Zenneck[2])

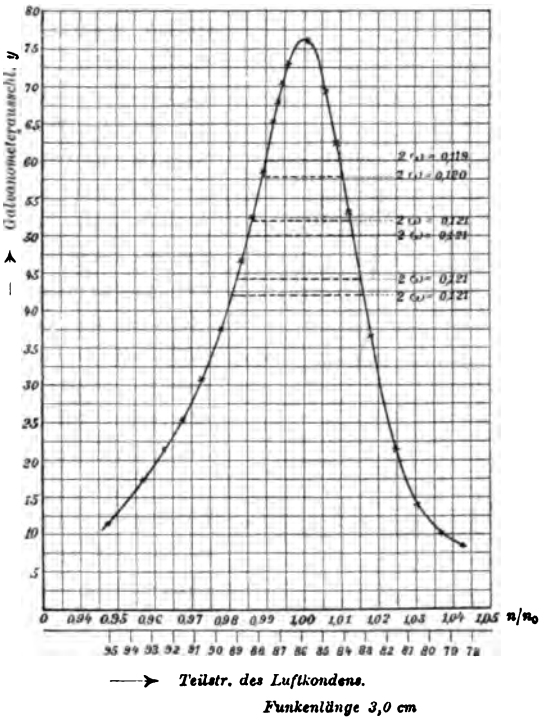


Fig. 3. Resonanzkurve.
$C = 1093 \cdot 10^{-6}$ Mikrof. $P = 2660$ cm.

bestätigten das: die Amplitudenkurven zeigen auch nicht annähernd exponentiellen Abfall, das Verhältnis zweier aufeinanderfolgender Amplituden wächst vielmehr während des Ablaufes der Schwingungen; ein konstantes logarithmisches Dekrement ist also nicht vorhanden.

1) F. Richarz u. W. Ziegler, Ann. d. Phys. 1. p. 468. 1901.
2) J. Zenneck, Ann. d. Phys. 13. p. 822 ff. 1904.

Unter diesen Umständen kann ein solches auch nicht aus Resonanzkurven abgeleitet werden. Wenn es im folgenden doch geschehen ist, so ist dem folgender Sinn beizulegen: *das aus der Resonanzkurve ermittelte log. Dekrement ist das Dekrement desjenigen idealen Kondensatorkreises, der den gegebenen in seiner Wirkung auf ein lose gekoppeltes System am besten ersetzt.* Es ist demnach auch von vornherein nicht zu verlangen, daß die auf diesem Wege gefundenen Werte und Abhängigkeitsbeziehungen für das log. Dekrement bez. den „Gesamtwiderstand" von Kondensatorkreisen mit Funkenstrecke mit den in früheren Arbeiten nach anderen Methoden bestimmten übereinstimmen; tatsächlich ist dies zum Teil auch nicht der Fall.

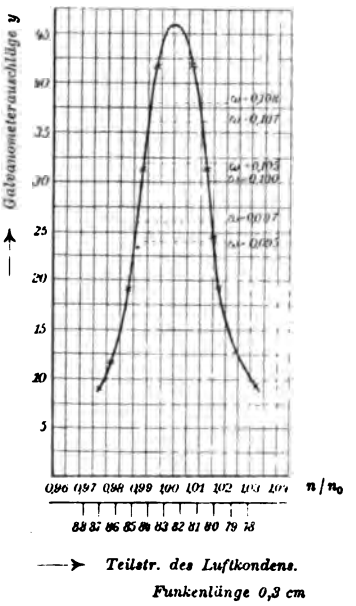


Fig. 4. Resonanzkurve.
$C = 1093.10^{-6}$ Mikrof.
$P = 2660$ cm.

Es ist möglich, daß ein Zusammenhang besteht zwischen der Tatsache, daß der Abfall der Amplitudenkurve bei Kondensatorkreisen mit Funkenstrecke kein exponentieller ist, und einer von mir beobachteten *Abweichung der Resonanzkurve von deren theoretischer Form.* Theoretisch sollte, wenigstens in dem oberen Teil der Kurve, das Produkt

$$\omega = \pi z \cdot \sqrt{\frac{y}{y - y_0}}$$

(vgl. § 3, Gl. (I)) konstant sein. In der Tat trifft dies bei vielen meiner Kurven, z. B. Fig. 3. auch innerhalb der Fehlergrenzen zu. Bei sehr vielen Kurven aber, z. B. Fig. 4, folgt aus dem oberen Verlauf der Kurve ein anderer Wert von ω als aus dem mittleren; und zwar nimmt ω um so mehr ab, je niedrigere Werte von y man

zur Berechnung heranzieht. Die Abweichungen betragen bis zu 20 Proz. Daß es sich dabei um Zufälligkeiten handelt, ist nicht wahrscheinlich, weil solche Abweichungen die Versuchsfehler übersteigen, und besonders weil eine *gewisse Gesetzmäßigkeit* vorzuliegen scheint. Die Abweichungen sind nämlich um so größer, je kleiner die Funkenlänge ist[1]); für größere Funkenlängen nähert sich die Kurve mehr und mehr dem von der Theorie geforderten Verlauf. — Es ist gegenwärtig eine Untersuchung von anderer Seite her im Gange, welche die Gleichung der Resonanzkurve herzuleiten bezweckt für den Fall, daß die Amplitudenkurve der Primärschwingung eine Form hat, wie sie aus den Zenneck'schen Messungen hervorgeht. Es wird sich dann herausstellen, ob sich die von mir beobachteten Resonanzkurven auf diese Weise erklären lassen.

§ 6. Resultate der Messungen.

Im folgenden bezeichnet:

C	= Kapazität	des Primärkreises
P	= Selbstinduktion	
n_0	= Wechselzahl	
λ	= Wellenlänge	
γ	= logarithmisches Dekrement	
α	= Dämpfungsfaktor	
w	= Gesamtwiderstand in Ohm	
w	= metallischer Widerstand der Leitungsbahn für die betreffende Wechselzahl (ohne den „Zusatzwiderstand")[2]) in Ohm	
w_1	= Zusatzwiderstand in Ohm	
FL	= Funkenlänge in Zentimetern	

δ = logarithmisches Dekrement des Sekundärkreises.

1) Die von Hrn. P. Drude mitgeteilten Zahlenwerte lassen erkennen, daß die von ihm aufgenommenen Resonanzkurven ebenfalls die besprochene Erscheinung zeigen.

2) Berechnet aus den Dimensionen der Leitungsbahn, das Leitvermögen des Kupfers gleich 55 mal dem des Quecksilbers angenommen.

I. Variation der Kapazität (Figg. 5 u. 6).

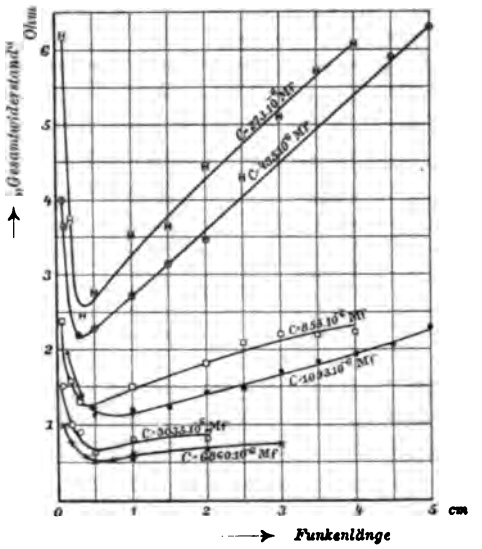
1. $C = 273 \cdot 10^{-6}$ Mikrof. $P = 2810$ cm. $n_0 = 1{,}15 \cdot 10^7$/sec.
$\lambda/4 = 13{,}00$ m. $\delta = 0{,}0135$. $w' =$ ca. 0,125 Ohm.

FL	γ	$\alpha \cdot 10^{-5}$	w
0,1	$0{,}19_5$	$11_{,28}$	$6{,}2_4$
0,2	$0{,}11_7$	$6{,}7_6$	$3{,}7_3$
0,3	$0{,}07_7$	$4{,}4_8$	$2{,}4_8$
0,5	$0{,}08_6$	$4{,}9_4$	$2{,}7_6$
1,0	$0{,}11_0$	$6{,}3_0$	$3{,}5_3$
1,5	$0{,}11_5$	$6{,}5_8$	$3{,}7_0$
2,0	$0{,}13_7$	$7{,}8_5$	$4{,}4_3$
2,5	$0{,}13_2$	$7{,}5_9$	$4{,}2_9$
3,0	$0{,}15_8$	$9{,}2_4$	$5{,}1_5$
3,5	$0{,}17_6$	$10_{,02}$	$5{,}7_1$
4,0	$0{,}18_7$	$10_{,67}$	$6{,}1_0$

2. $C = 435 \cdot 10^{-6}$ Mikrof. $P = 2580$ cm. $n_0 = 9{,}51 \cdot 10^6$/sec.
$\lambda/4 = 15{,}8$ m. $\delta = 0{,}0154$. $w' =$ ca. 0,11 Ohm.

FL	γ	$\alpha \cdot 10^{-5}$	w
0,1	$0{,}15_2$	$7{,}2_6$	$3{,}6_9$
0,1	$0{,}16_4$	$7{,}8_5$	$3{,}9_9$
0,2	$0{,}12_4$	$5{,}9_3$	$3{,}0_1$
0,3	$0{,}08_9$	$4{,}2_7$	$2{,}1_8$
0,5	$0{,}09_3$	$4{,}4_3$	$2{,}2_6$
1,0	$0{,}11_1$	$5{,}2_6$	$2{,}7_1$
1,5	$0{,}12_9$	$6{,}1_0$	$3{,}1_8$
2,0	$0{,}14_0$	$6{,}6_1$	$3{,}4_6$
3,0	$0{,}20_2$	$9{,}4_4$	$5{,}0_1$ [1]
4,0	$0{,}20_3$	$9{,}4_5$	$5{,}0_6$ [1]
4,5	$0{,}23_7$	$11_{,06}$	$5{,}9_2$
5,0	$0{,}25_3$	$11_{,77}$	$6{,}3_4$

1) In der Kurve ausgelassen, weil jedenfalls fehlerhaft.



5. Abhängigkeit des „Gesamtwiderstands" von der Funkenlänge für verschiedene Kapazitäten.

⊞	$C = 273 \cdot 10^{-6}$	Mikrof.	$P = 2810$ cm.	Vgl.	§ 6	I, 1.
⊕	$C = 435 \cdot 10^{-6}$	„	$P = 2580$ „	„	„	I, 2.
□	$C = 853 \cdot 10^{-6}$	„	$P = 2710$ „	„	„	I, 3.
•	$C = 1093 \cdot 10^{-6}$	„	$P = 2660$ „	„	„	I, 4.
○	$C = 3035 \cdot 10^{-6}$	„	$P = 2770$ „	„	„	I, 5.
×	$C = 6860 \cdot 10^{-6}$	„	$P = 3280$ „	„	„	I, 6.

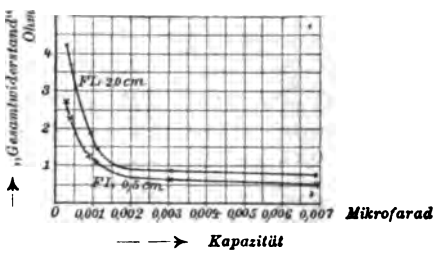


Fig. 6. Abhängigkeit des „Gesamtwiderstands" von der Kapazität für verschiedene Funkenlängen.
× Funkenlänge 0,5 cm. • Funkenlänge 2 cm.

3. $C = 853 \cdot 10^{-6}$ Mikrof. $P = 2710$ cm. $n_0 = 6{,}62 \cdot 10^6$/sec.
$\lambda/4 = 22{,}6$ m. $\delta = 0{,}0109$. $w' =$ ca. 0,095 Ohm.

FL	γ	$\alpha \cdot 10^{-5}$	w
0,1	$0{,}13_8$	$4{,}4_4$	$2{,}3_7$
0,2	$0{,}09_0$	$3{,}0_0$	$1{,}6_1$
0,3	$0{,}07_5$	$2{,}5_1$	$1{,}3_4$
1,0	$0{,}08_4$	$2{,}7_9$	$1{,}5_1$
2,0	$0{,}10_1$	$3{,}3_2$	$1{,}8_3$
2,5	$0{,}11_4$	$3{,}7_3$	$2{,}0_7$
3,0	$0{,}12_2$	$4{,}0_1$	$2{,}2_0$
3,5	$0{,}12_4$	$4{,}0_7$	$2{,}2_5$
4,0	$0{,}12_4$	$4{,}0_7$	$2{,}2_5$

4. $C = 1093 \cdot 10^{-6}$ Mikrof. $P = 2650$ cm. $n_0 = 5{,}91 \cdot 10^6$/sec.
$\lambda/4 = 25{,}4$ m. $\delta = 0{,}0128$. w' ca. 0,090 Ohm.

FL	γ	$\alpha \cdot 10^{-5}$	w
0,2	$0{,}08_6$	$2{,}5_5$	$1{,}3_5$
0,3	$0{,}08_3$	$2{,}4_5$	$1{,}2_9$
0,5	$0{,}07_5$	$2{,}2_3$	$1{,}1_8$
1,0	$0{,}08_1$	$2{,}4_0$	$1{,}2_8$
2,0	$0{,}08_8$	$2{,}5_7$	$1{,}3_8$
3,0	$0{,}11_4$	$3{,}3_4$	$1{,}8_1$
4,0	$0{,}11_5$	$3{,}3_5$	$1{,}8_4$
0,1	$0{,}15_6$	$4{,}5_8$	$2{,}4_5$
0,2	$0{,}11_0$	$3{,}2_5$	$1{,}7_3$
0,3	$0{,}09_2$	$2{,}7_2$	$1{,}4_5$
0,5	$0{,}09_4$	$2{,}7_7$	$1{,}4_8$
1,0	$0{,}07_8$	$2{,}3_0$	$1{,}2_3$

5. $C = 1093 \cdot 10^{-6}$ Mikrof. $P = 2660$ cm. $n_0 = 5{,}91 \cdot 10^6$/sec.
$\lambda/4 = 25{,}4$ m. $\delta = 0{,}0\ 25$. w' ca. 0,090 Ohm.

FL	γ	$\alpha \cdot 10^{-5}$	w
0,2	$0{,}12_5$	$3{,}7_1$	$1{,}9_8$
0,3	$0{,}09_0$	$2{,}6_6$	$1{,}4_0$
0,5	$0{,}07_0$	$2{,}0_8$	$1{,}1_0$
0,5	$0{,}07_9$	$2{,}3_4$	$1{,}2_4$
1,0	$0{,}07_7$	$2{,}2_8$	$1{,}2_1$
1,5	$0{,}07_8$	$2{,}2_9$	$1{,}2_5$
2,0	$0{,}09_2$	$2{,}7_1$	$1{,}4_2$
2,5	$0{,}09_4$	$2{,}7_6$	$1{,}4_9$
3,0	$0{,}10_3$	$3{,}1_7$	$1{,}7_1$
3,5	$0{,}11_5$	$3{,}3_5$	$1{,}8_2$
4,0	$0{,}12_3$	$3{,}6_0$	$1{,}9_5$
4,5	$0{,}13_0$	$3{,}7_9$	$2{,}0_7$
5,0	$0{,}14_4$	$4{,}1_9$	$2{,}2_9$

$C = 3035 \cdot 10^{-6}$ Mikrof. $P = 2770$ cm. $n_0 = 3{,}47 \cdot 10^6$/sec.
$\lambda/4 = 43{,}2$ m. $\delta = 0{,}0139$. $w' =$ ca. 0,077 Ohm.

FL	γ	$\alpha \cdot 10^{-5}$	w
0,1	$0{,}15_7$	$2{,}7_3$	$1{,}5_1$
0,2	$0{,}10_7$	$1{,}8_5$	$1{,}0_0$
0,3	$0{,}09_1$	$1{,}5_3$	$0{,}8_{71}$
0,5	$0{,}06_0$	$1{,}0_4$	$0{,}5_{72}$
1,0	$0{,}08_3$	$1{,}4_4$	$0{,}8_{02}$
2,0	$0{,}08_2$	$1{,}4_2$	$0{,}7_{96}$
2,0	$0{,}08_7$	$1{,}5_0$	$0{,}8_{44}$

$C = 6860 \cdot 10^{-6}$ Mikrof. $P = 3280$ cm. $n_0 = 2{,}12 \cdot 10^6$/sec.
$\lambda/4 = 70{,}7$ m. $\delta = 0{,}0093$. $w' =$ ca. 0,065 Ohm.

FL	γ	$\alpha \cdot 10^{-5}$	w
0,1	$0{,}14_6$	$1{,}5_5$	$1{,}0_1$
0,2	$0{,}11_9$	$1{,}2_6$	$0{,}8_{26}$
0,3	$0{,}09_2$	$0{,}9_{73}$	$0{,}6_{47}$
0,5	$0{,}07_3$	$0{,}8_{26}$	$0{,}5_{41}$
0,5	$0{,}07_5$	$0{,}7_{94}$	$0{,}5_{20}$
0,75	$0{,}08_1$	$0{,}8_{60}$	$0{,}5_{67}$
1,0	$0{,}09_4$	$0{,}9_{94}$	$0{,}6_{58}$
	$\delta = 0{,}0103$		
1,0	$0{,}08_7$	$9_{,19}$	$0{,}6_{04}$
2,0	$0{,}10_5$	$11_{,08}$	$0{,}7_{85}$
3,0	$0{,}11_5$	$12_{,08}$	$0{,}8_{03}$

II. Variation der Selbstinduktion. (Figg. 7 u. 8).

Vgl. I, 1.

$C = 273 \cdot 10^{-6}$ Mikrof. $P = 9610$ cm. $n_0 = 6{,}22 \cdot 10^6$/sec.
$\lambda/4 = 24{,}1$ m. $\delta = 0{,}0122$. $w' =$ ca. 0,19 Ohm.

FL	γ	$\alpha \cdot 10^{-5}$	w
0,5	$0{,}08_8$	$2{,}7_5$	$5{,}2_2$
1,0	$0{,}10_9$	$3{,}3_8$	$6{,}4_8$
2,0	$0{,}12_5$	$3{,}8_6$	$7{,}4_6$
3,0	$0{,}16_2$	$4{,}9_9$	$9{,}7_9$
4,0	$0{,}17_3$	$5{,}3_0$	$10_{,1}$

3. $C = 273 \cdot 10^{-6}$ Mikrof. $P = 9160$ cm. $n_0 = 6{,}37 \cdot 10^6$/sec. $\lambda/4 = 23{,}6$ m. $\delta = 0{,}0115$. $w' =$ ca. 0,19 Ohm.

FL	γ	$\alpha \cdot 10^{-5}$	w
0,1	$0{,}20_2$	$6{,}4_6$	$11_{,76}$
0,1	$0{,}18_7$	$5{,}9_6$	$10_{,84}$
0,2	$0{,}13_6$	$4{,}3_6$	$7{,}8_2$
0,2	$0{,}12_3$	$3{,}9_7$	$7{,}1_2$
0,3	$0{,}10_3$	$3{,}3_0$	$5{,}9_3$
0,5	$0{,}09_2$	$2{,}9_5$	$5{,}3_8$
1,0	$0{,}12_2$	$3{,}8_9$	$7{,}1_8$
2,0	$0{,}13_7$	$4{,}3_8$	$8{,}0_0$
3,0	$0{,}15_6$	$4{,}9_4$	$9{,}1_8$
4,0	$0{,}19_5$	$6{,}1_2$	$11_{,49}$

4. $C = 273 \cdot 10^{-6}$ Mikrof. $P = 18800$ cm. $n_0 = 4{,}44 \cdot 10^6$/sec. $\lambda/4 = 33{,}8$ m. $\delta = 0{,}0142$. $w' =$ ca. 0,26 Ohm.

FL	γ	$\alpha \cdot 10^{-5}$	w
0,1	$0{,}16_6$	$3{,}6_8$	$13_{,06}$
0,2	$0{,}16_0$	$3{,}5_6$	$13_{,29}$
0,3	$0{,}10_1$	$2{,}2_5$	$8{,}3_5$
0,5	$0{,}10_2$	$2{,}2_7$	$8{,}4_4$
1,0	$0{,}11_3$	$2{,}5_1$	$9{,}4_5$
2,0	$0{,}15_2$	$3{,}3_6$	$12_{,83}$
3,0	$0{,}18_7$	$4{,}1_6$	$15_{,79}$
4,0	$0{,}20_2$	$4{,}4_2$	$17_{,10}$

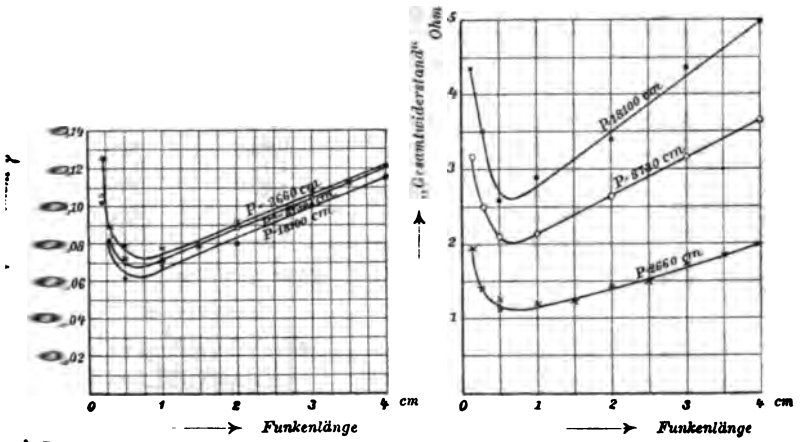
5. Vgl. I, 5.

6. $C = 1014 \cdot 10^{-6}$ Mikrof. $P = 8730$ cm. $n_0 = 3{,}88 \cdot 10^6$/sec. $\lambda/4 = 44{,}3$ m. $\delta = 0{,}0097$. $w' =$ ca. 0,14 Ohm.

FL	γ	$\alpha \cdot 10^{-5}$	w
0,1	$0{,}17_3$	$2{,}9_2$	$5{,}1_0$
0,2	$0{,}10_8$	$1{,}8_2$	$3{,}1_7$
0,3	$0{,}08_4$	$1{,}4_2$	$2{,}4_7$
0,5	$0{,}07_0$	$1{,}1_8$	$2{,}0_6$
1,0	$0{,}07_3$	$1{,}2_3$	$2{,}1_4$
2,0	$0{,}08_3$	$1{,}4_9$	$2{,}6_3$
3,0	$0{,}10_4$	$1{,}7_4$	$3{,}0_9$
4,0	$0{,}12_3$	$2{,}0_6$	$3{,}6_9$

7. $C = 1014 \cdot 10^{-6}$ Mikrof. $P = 18100$ cm. $n_0 = 2{,}35 \cdot 10^6$/sec.
$\lambda/4 = 63{,}8$ m. $\delta = 0{,}0101$. $w' =$ ca. 0,19 Ohm.

FL	γ	$\alpha \cdot 10^{-5}$	w
0,1	$0{,}16_7$	$1{,}9_6$	$7{,}0_9$
0,2	$0{,}10_2$	$1{,}2_0$	$4{,}3_1$
0,3	$0{,}08_2$	$0{,}9_{66}$	$3{,}4_3$
0,5	$0{,}06_0$	$0{,}7_{09}$	$2{,}5_5$
1,0	$0{,}06_7$	$0{,}7_{84}$	$2{,}8_4$
2,0	$0{,}07_8$	$0{,}9_{11}$	$3{,}3_3$
3,0	$0{,}10_1$	$1{,}1_7$	$4{,}3_1$
4,0	$0{,}11_5$	$1{,}3_3$	$4{,}9_6$



Abhängigkeit des log. Dekrementes und des „Gesamtwiderstandes" von der Selbstinduktion.

Fig. 7. Fig. 8.

× $C = 1093 \cdot 10^{-6}$ Mikrof. $P = 2660$ cm. Vgl. § 6 II, 5.
○ $C = 1014 \cdot 10^{-6}$ „ $P = 8730$ „ „ „ II, 6.
• $C = 1014 \cdot 10^{-6}$ „ $P = 18100$ „ „ „ II, 7.

III. Variation des metallischen Widerstandes. (Figg. 9 u. 10.)

1. $C = 3035 \cdot 10^{-6}$ Mikrof. $P = 2760$ cm. $n_0 = 3{,}48 \cdot 10^6$/sec.
$\lambda/4 = 43{,}2$ m. $w' =$ ca. 0,077 Ohm. $FL = 0{,}5$ cm.

w_1	γ	$\alpha \cdot 10^{-5}$	w	$w - w_1$
0,00	$0{,}06_0$	$1{,}0_4$	$0{,}5_{72}$	$0{,}5_7$
0,28	$0{,}11_7$	$2{,}0_4$	$1{,}1_3$	$0{,}8_5$
0,49	$0{,}14_2$	$2{,}4_7$	$1{,}3_6$	$0{,}8_7$
0,97	$0{,}20_6$	$3{,}5_7$	$1{,}9_7$	$1{,}0_0$
1,63	$0{,}28_4$	$4{,}9_8$	$2{,}7_2$	$1{,}0_9$
1,98	$0{,}33_4$	$5{,}8_6$	$3{,}2_0$	$1{,}2_2$

2. $C = 6860 \cdot 10^{-6}$ Mikrof. $P = 3270$ cm. $n_0 = 2{,}13 \cdot 10^6$/sec.
$\lambda/4 = 70{,}6$ m. $w' =$ ca. 0,065 Ohm. $F\,L = 0{,}2$ cm.

w_1	γ	$\alpha \cdot 10^{-5}$	w	$w - w_1$
0,00	$0{,}11_9$	$1{,}2_6$	$0{,}8_{26}$	$0{,}8_3$
0,28	$0{,}18_9$	$2{,}0_1$	$1{,}3_1$	$1{,}0_3$
0,49	$0{,}23_8$	$2{,}5_3$	$1{,}6_5$	$1{,}1_6$
0,97	$0{,}33_7$	$3{,}5_8$	$2{,}3_4$	$1{,}3_7$
1,63	$0{,}47_1$	$5{,}0_1$	$3{,}2_8$	$1{,}6_4$
1,98	$0{,}51_7$	$5{,}4_9$	$3{,}5_9$	$1{,}6_1$

3. $C = 6860 \cdot 10^{-6}$ Mikrof. $P = 3270$ cm. $n_0 = 2{,}13 \cdot 10^6$/sec.
$\lambda/4 = 70{,}6$ m. $w' =$ ca. 0,065 Ohm. $F\,L = 0{,}5$ cm.

w_1	γ	$\alpha \cdot 10^{-5}$	w	$w - w_1$
0,00	$0{,}07_8$	$0{,}8_{26}$	$0{,}5_{41}$	$0{,}5_4$
0,28	$0{,}13_5$	$1{,}4_4$	$0{,}9_{40}$	$0{,}6_6$
0,49	$0{,}17_2$	$1{,}8_3$	$1{,}1_9$	$0{,}7_1$
0,97	$0{,}25_2$	$2{,}6_7$	$1{,}7_5$	$0{,}7_8$
1,63	$0{,}36_0$	$3{,}8_3$	$2{,}5_1$	$0{,}8_8$
1,98	$0{,}41_2$	$4{,}3_7$	$2{,}8_6$	$0{,}8_8$

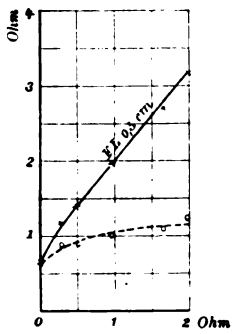


Fig. 9.

$C = 3035 \cdot 10^{-6}$ Mikrof.
$P = 2760$ cm.
Funkenlänge 0,5 cm.
Vgl. § 6 III, 1.

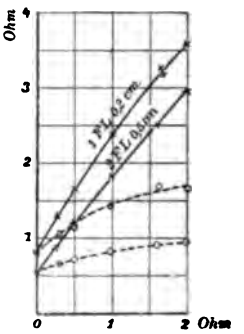


Fig. 10.

$C = 6860 \cdot 10^{-6}$ Mikrof.
$P = 3270$ cm.
Vgl. § 6 III, 2 u. III, 3.
1. Funkenlänge 0,2 cm.
2. „ 0,5 „

Abhängigkeit des „Gesamtwiderstandes" von dem metallischen Widerstande des Kreises.

× „Gesamtwiderstand" w.
○ „Gesamtwiderstand" w, vermindert um den „Zusatzwiderstand" w_1. („Funkenwiderstand".)

IV. Ladung mit der Influenzmaschine. (Fig. 11.)

$C = 1014 \cdot 10^{-6}$ Mikrof. $P = 2690$ cm. $n_0 = 6{,}09 \cdot 10^6$/sec.

$\lambda/4 = 24{,}6$ m. $\delta = 0{,}0129$. $w' =$ ca. 0,091 Ohm.

FL	γ	$\alpha \cdot 10^{-5}$	w	Anzahl der Entladungen pro Sek.
0,1	$0{,}16_1$	$4{,}8_6$	$2{,}6_6$	sehr viele
0,1	$0{,}14_8$	$4{,}4_6$	$2{,}4_5$	weniger
0,2	$0{,}10_7$	$3{,}2_5$	$1{,}7_7$	ca. 8
0,3	$0{,}08_5$	$2{,}5_7$	$1{,}4_1$	„ 12
0,4	$0{,}07_7$	$2{,}3_2$	$1{,}2_7$	
0,5	$0{,}07_2$	$2{,}1_8$	$1{,}1_7$	
0,6	$0{,}06_8$	$2{,}0_6$	$1{,}1_1$	ca. 8
0,8	$0{,}06_8$	$2{,}0_6$	$1{,}1_2$	„ 6
1,0	$0{,}07_7$	$2{,}3_5$	$1{,}2_7$	„ 4
1,3	$0{,}07_6$	$2{,}3_3$	$1{,}2_9$	„ 4

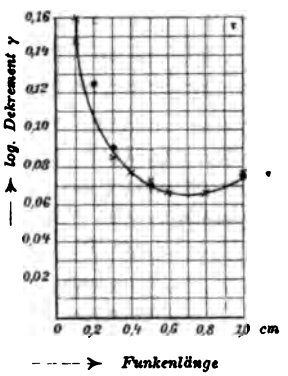


Fig. 11.
dung mittels Influenzmaschine.

Werte bei Ladung mit der Influenzmaschine.
Werte aus I, 5. (Induktorladung.)

$C = 1014 \cdot 10^{-6}$ Mikrof.
$P = 2690$ cm.

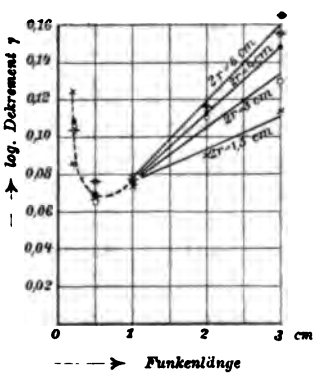


Fig. 12 (vgl. p. 654).
Abhängigkeit des log. Dekrementes von der Größe der Funkenkugeln.
$C = 1014 \cdot 10^{-6}$ Mikrof.
$P = 2430$ cm.
Kugeldurchmesser: × 1,5 cm.
„ ○ 3,0 „
„ ● 4,0 „
„ ⊖ 5,0 „

V. Variation der Größe der Funkenkugeln (Fig. 12).

$C = 1014 \cdot 10^{-6}$ Mikrof. $P = 2480$ cm.
$n_0 = 6{,}41 \cdot 10^6$/sec.
$\lambda/4 = 23{,}4$ m. $\delta = 0{,}0114$.
$w' =$ ca. 0,075 Ohm.

FL	γ	$\alpha \cdot 10^{-5}$	w
1.	**$2r$[1]) = 1,5 cm.**		
0,2	$0{,}12_3$	$3{,}9_6$	$1{,}9_0$ *
0,2	$0{,}08_7$	$2{,}7_9$	$1{,}3_5$ *
0,5	$0{,}06_2$	$1{,}9_8$	$0{,}9_{65}$ *
1,0	$0{,}07_5$	$2{,}3_9$	$1{,}1_6$
2,0	$0{,}09_0$	$2{,}8_6$	$1{,}4_0$
3,0	$0{,}11_2$	$3{,}6_1$	$1{,}7_8$

* Wahrscheinlich fehlerhaft. Vgl. dafür I, 5.

2.	**$2r = 3{,}0$ cm.**		
0,2	$0{,}10_5$	$3{,}4_9$	$1{,}6_7$
0,5	$0{,}06_9$	$2{,}2_2$	$1{,}0_7$
1,0	$0{,}07_8$	$2{,}5_1$	$1{,}2_2$
2,0	$0{,}11_1$	$3{,}5_8$	$1{,}7_5$
2,0	$0{,}11_9$	$3{,}7_9$	$1{,}8_8$
3,0	$0{,}13_8$	$4{,}2_0$	$2{,}1_1$
3.	**$2r = 4{,}0$ cm.**		
0,2	$0{,}11_0$	$3{,}5_7$	$1{,}7_0$
0,5	$0{,}07_1$	$2{,}2_8$	$1{,}0_9$
1,0	$0{,}07_6$	$2{,}4_4$	$1{,}1_8$
2,0	$0{,}11_2$	$3{,}5_7$	$1{,}7_5$
3,0	$0{,}14_9$	$4{,}7_1$	$2{,}3_6$
4.	**$2r = 5{,}0$ cm.**		
0,2	$0{,}10_6$	$3{,}4_5$	$1{,}6_8$
0,5	$0{,}07_6$	$2{,}4_5$	$1{,}1_6$
1,0	$0{,}07_7$	$2{,}4_6$	$1{,}1_9$
2,0	$0{,}11_5$	$3{,}6_9$	$1{,}8_0$
2,0	$0{,}11_6$	$3{,}7_0$	$1{,}8_1$
3,0	$0{,}15_7$	$4{,}9_5$	$2{,}4_8$
3,0	$0{,}16_4$	$5{,}2_1$	$2{,}5_8$

1) r = Kugelradius.

VI. Abhängigkeit des Stromeffekts von der Funkenlänge und der Größe der Funkenkugeln. (Fig. 13).

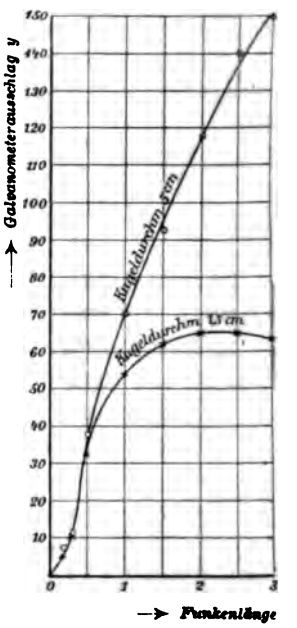


Fig. 13. Abhängigkeit des Stromeffektes von der Funkenlänge und der Kugelgröße.

$C = 1093^{-6}$ Mikrof.
$P = 2660$ cm.

Kugeldurchmesser:
× $2r = 1{,}5$ cm,
○ $2r = 5{,}0$ cm.

§ 7. Ergebnisse der Arbeit.

Teilweise im *Widerspruch*, teils in *Übereinstimmung* mit früheren Arbeiten ergab sich das Folgende:

1. Vorausgesetzt, daß nicht absichtlich metallischer Widerstand in die Leitungsbahn des Kondensatorkreises eingeschaltet wurde, betrug in allen untersuchten Fällen der (berechnete) Widerstand derselben nur einen Bruchteil des für den „Gesamtwiderstand" gefundenen Wertes. *Funke* (und Energieabsorption in den Kondensatoren?) bedingen also in allen praktischen Fällen *Dämpfung und scheinbaren Widerstand* eines Kondensatorkreises fast *ausschließlich*. — Der kleinste für das log. Dekrement beobachtete Wert betrug $\gamma = 0{,}060$, der kleinste für den „Gesamtwiderstand" gefundene $w = 0{,}52$ Ohm.

2. Mit wachsender *Funkenlänge* nimmt das log. Dekrement und der „Gesamtwiderstand" cet. par. erst ab und erreicht bei 0,3 cm für kleine Kapazitäten, bei etwa 0,6 cm für Kapazitäten von 0,001 bis 0,008 Mikrofarad ein *Minimum.*[1]) Bei weiterer Vergrößerung der Funkenlänge (bis zu 5 cm) steigt innerhalb der Fehlergrenzen nahezu *linear* an (Figg. 5, 7, 8, 11, 12). Es ergibt sich daher für die Praxis, daß man bei einer bestimmten Funkenlänge, die je nach der Kapazität des Kreises zwischen 0,3 und 0,6 cm liegt, mit dem *größten Nutzeffekt* arbeitet. Jedoch steigt namentlich bei größeren Kapazitäten der „Gesamtwiderstand" mit wachsender Funkenlänge so langsam an, daß man bei viel größeren Funkenlängen noch keine wesentliche Verschlechterung des Nutzeffektes erhält. Insbesondere ist zu beachten, daß die Wirkung auf ein lose gekoppeltes System, namentlich wenn sie nur mit der ersten Potenz von γ abnimmt — wie es angenähert der Fall ist beim Induzieren auf den stark gedämpften linearen Sender, streng beim Induzieren auf Bolometer oder Dynamometer —, unter Umständen erst bei sehr viel größeren Funkenlängen ein Maximum erreicht. Vgl. darüber Absatz 7 u. Fig. 13.

---

1) Hr. Prof. Dr. Braun hat diese Beziehung nach meinen Versuchen bereits bekannt gegeben. F. Braun, Physikal. Zeitschr. 5. p. 197 u. 198. 1904.

3. Vergrößert man die *Kapazität* der Kondensatoren, so nimmt das log. Dekrement erst schnell, dann nur noch langsam ab, um von etwa 0,003 Miktrof. ab wieder langsam anzusteigen. Der „Gesamtwiderstand" nimmt dagegen fortwährend ab, jedoch ungefähr von der Kapazität $C = 0{,}001$ Mikrof. ab nur noch verhältnismäßig langsam (Fig. 6). Das Ansteigen des „Gesamtwiderstandes" mit der Funkenlänge erfolgt in steilerer Kurve bei kleineren, in sehr viel weniger steiler bei größeren Kapazitäten (Fig. 5).

4. Vergrößerung der *Selbstinduktion* hat cet. par. innerhalb der untersuchten Grenzen relativ wenig Einfluß auf das log. Dekrement. Der „Gesamtwiderstand" nimmt daher nahezu proportional der Wurzel aus dem Selbstinduktionskoeffizienten zu (Fig. 7 u. 8).

5. Schaltet man in den Kondensatorkreis *Zusatzwiderstand* w_1 ein, so nimmt der „Gesamtwiderstand" w um größere Beträge zu, als dem Zuwachs w_1 entsprechen würde. Es steigt also gleichzeitig mit dem Zusatzwiderstande w_1 auch die Differenz $w - w_1$, der „Funkenwiderstand", an (Fig. 9 u. 10).

6. Nimmt man statt der *Funkenkugeln* von 1,5 cm Durchmesser solche von 3, 4, 5 cm, so ändert sich cet. par. nichts bis zu einer Funkenlänge von ca. 1 cm. Darüber hinaus wächst das log. Dekrement stärker bei größeren als bei kleineren Kugeln (Fig. 12).

7. Jedoch nimmt bei größeren Kugeln auch das Entladungspotential V in ganz anderer Weise zu, so daß der Stromeffekt[1]) bei größeren Kugeln mit wachsender Funkenlänge viel länger und zu einem viel höheren Maximum ansteigt (Fig. 13).

8. Ladung der Kondensatoren mittels *Influenzmaschine* ergibt für das log. Dekrement des Kondensatorkreises dieselben Werte wie Ladung mittels Induktors (Fig. 11).

9. Solange die gelieferte Elektrizitätsmenge ausreicht, ist hinsichtlich der Ruhe und Regelmäßigkeit der Ausschläge eine gute *Influenzmaschine* zum Laden der Kondensatoren einem *Induktor* mit regelmäßig arbeitendem Unterbrecher überlegen.

1) Selbstverständlich wurden auch hier Partialfunken vermieden.

Die vorliegenden Messungen wurden insgesamt an Kondensatorkreisen vorgenommen, die in extrem loser Koppelung auf einen zweiten (den Resonanzkreis) induzierten. Es ist deshalb nur insoweit zulässig, die Resultate dieser Beobachtungen auf praktisch vorkommende Kondensatorkreise anzuwenden, als diese entweder *gar nicht* oder doch nur *in sehr loser Koppelung* Energie an andere schwingende Systeme abgeben. Wie die Verhältnisse werden, wenn ein Kondensatorkreis mit einem anderen oder einem offenen Sendersysteme *fest gekoppelt* ist, wird gegenwärtig von Hrn. Fischer im hiesigen Institut untersucht.

Es drängt mich zum Schluß, meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. Braun, herzlichsten Dank auszusprechen für die Bereitwilligkeit, mit der er mir die Mittel des Instituts zur Verfügung stellte, und für das Interesse, das er an dem Fortschritt dieser Arbeit nahm. Hrn. Dr. Zenneck danke ich ebenfalls herzlichst für vielfache Ratschläge und freundliche Hilfe.

Straßburg i. Els., Physikal. Institut, Dezember 1904.

(Eingegangen 30. Juni 1905.)

3. *Bestimmung der Brechungsindizes des Wasserstoffs, der Kohlensäure und des Sauerstoffs im Ultrarot;* *von John Koch.*

1. Einleitung.

Aus den Ablenkungen der Kathodenstrahlen im magnetischen und elektrischen Felde läßt sich, nach der Elektronentheorie, das Verhältnis e/m zwischen Ladung und Masse der Elektronen berechnen.[1]) Zu ungefähr demselben Zahlenwert führen auch die Berechnungen von Siertsema[2]) über die magneto-optischen Erscheinungen, wie sie von Lorentz erklärt worden sind. Schließlich hat Drude[3]) direkt aus reinen optischen Eigenschaften der Körper, unter Benutzung einer äußerst plausiblen Hypothese betreffs der Beziehung zwischen Valenz und Elektronenanzahl, einen Wert für e/m abgeleitet. Diese Ableitungen haben vor anderen besonders den Vorteil, daß sie nur auf einwandsfreien Experimenten beruhen; dagegen fordern sie aber eine sehr ausgedehnte Kenntnis der Dispersion. Deshalb hat Drude seine Berechnungen zuerst an feste und flüssige Körper angeknüpft, wo die Brechungsindizes für ein weit größeres Gebiet der Wellenlängen bekannt sind, als bei den Gasen. Bei gewissen solchen (z. B. Wasserstoff) scheinen die Verhältnisse sich sehr einfach zu gestalten. Die bisherigen Untersuchungen über die Brechungsindizes der Gase sind aber nur im sichtbaren Spektrum ausgeführt worden, weshalb es also sehr wünschenswert ist, Messungen auch im ultravioletten und ultraroten Teile des Spektrums anzustellen. Einen kleinen Beitrag in dieser Hinsicht zu liefern, ist der Zweck folgender Abhandlung.

---

1) Vgl. z. B. J. Stark, Elektrizität in Gasen p. 328. Leipzig 1902. —

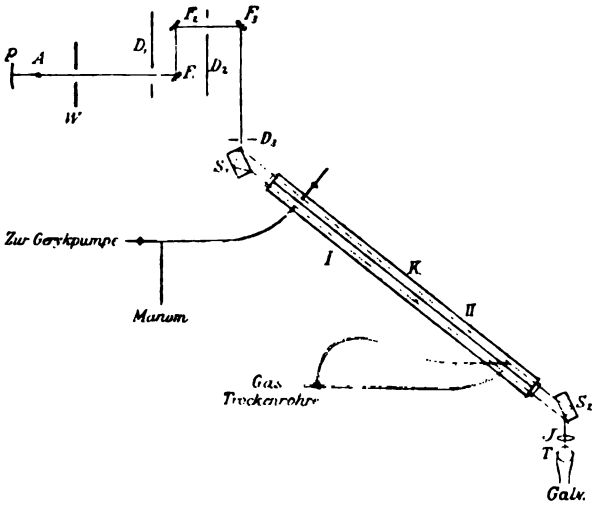
2) L. H. Siertsema, Commun. Labor. Leiden Nr. 82. 1902. — Verslag v. d. Afd. Naturk. d. Kon. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam p. 499. 1902.

3) P. Drude, Ann. d. Phys. 14. p. 677 ff. u. p. 936 ff. 1904.

2. Versuchsanordnung.

Bei Messungen der Brechungsindizes von Gasen im Ultrarot erhebt sich die Frage, ob man sich einer Prisma- oder Interferenzmethode bedienen soll. Die erstere bietet eine viel größere Strahlungsintensität, was natürlich bei Messungen mit Thermosäule von großer Bedeutung ist. Die Ablenkungen sind aber bei den Gasen sehr klein, auch bei verhältnismäßig großen Drucken, weshalb die erreichbare Genauigkeit nicht der gewünschten entspricht. Bei der Interferenzmethode dagegen sind beim Aufbauen und Einjustieren die Schwierigkeiten gewiß ganz bedeutend, besonders wegen der geringeren verfügbaren Strahlungsstärke. Sie werden jedoch durch die auf diesem Weg erreichbaren Resultate vollständig aufgewogen, weshalb ich auch diese Methode befolgt habe.

Die Versuchsanordnung ist in der Figur veranschaulicht. Monochromatisches Licht von bekannter Wellenlänge wurde



in bekannter Weise mittels Reststrahlen erzeugt. Dabei habe ich diejenigen von Gips gewählt. Sie besitzen nämlich nach den Untersuchungen von Aschkinass[1]) nur ein sehr scharf

1) E. Aschkinass, Ann. d. Phys. 1. p. 42. 1900.

ausgeprägtes Maximum bei 8,69 μ; ein außerdem wahrscheinlich existierendes bei 30—40 μ kommt nicht zur Wirkung, da die Strahlen jenseits 21 μ im Interferenzapparat absorbiert werden.

Als Strahlungsquelle A wurde der weißglühende Magnesiastift einer Sauerstoff-Leuchtgasflamme benutzt. Die Strahlen wurden durch den Silberspiegel P, der eine Öffnung von 60 mm und eine Brennweite von 75 mm besaß, fast parallel gemacht (die strahlende Fläche des Stiftes liegt nach P hin) und nach der Reflexion von den drei Gipsflächen F_1, F_2 und F_3 in den Interferenzapparat hineingeworfen. W ist ein doppelter Wasserschirm mit einem 38 mm weiten, zirkularen Loch.

Die Gipsplatten waren von rechteckiger Form (Fläche 40 × 40 mm, Dicke 6 mm) und hatten ihre eine Fläche plan geschliffen und hochpoliert. Die Platten waren an Messingstativen befestigt und konnten dort mittels Stellschrauben einjustiert werden. Die Stative standen auf einem gemeinsamen Holzbrett, das zugleich mit den festen Diaphragmen D_1 und D_2 versehen war; hierüber war ein Pappdeckel mit geeignet ausgeschnittenen Löchern gestülpt.

Der Interferenzapparat war von der ursprünglichen Jamin-schen Form. Die großen Parallelepipeden desselben, die die Dimensionen 36 × 80 × 35 mm mit einem Abstand von 35 mm zwischen den polierten planparallelen Flächen hatten, waren aus Steinsalz hergestellt, in Messingfassungen eingefaßt und an Stativen befestigt, wo sie mittels Schrauben justierbar waren. Das Schleifen war mit großen Schwierigkeiten verknüpft und ist in empfehlenswertester Weise von der Firma Dr. Steeg & Reuter in Homburg v. d. H. ausgeführt worden.[1]) Allerdings ist die Ausführung nur durch die Liberalität des

1) Die zu benutzenden Stücke wurden zuerst, nach Mitteilung der Firma, auf Spannungen im Material im polarisierten Lichte untersucht und die besten aus einem größeren Vorrat herausgesucht; die verwendeten, die von Friedrichshall in Württemberg herstammen, zeigten nur stellenweise eine sehr geringe Doppelbrechung. Während der Bearbeitung wurden sie nebeneinander gekittet. Die Prüfung auf Planparallelität erfolgte nach der Lummerschen Methode mit Hilfe der Linien gleicher Neigung. — Auch die übrigen Steinsalz- und Gipspräparate sind von Dr. Steeg & Reuter bezogen.

rn. Dr. H. Hauswaldt-Magdeburg ermöglicht worden, der e Mittel für die kostspieligen Steinsalzpräparate in liebens-irdigster Weise zur Verfügung gestellt hatte. Ich erlaube ir an dieser Stelle hierfür meinen besten Dank auszusprechen.

Die Doppelkammer K bestand aus zwei viereckigen 2 × 32 mm) Messingröhren, die an einer Seite zusammen-lötet waren. Sie war an den Enden mit Messingplatten rsehen, in denen je zwei Löcher (25 × 15 mm) in 5 mm Ab-and voneinander symmetrisch ausgeschnitten waren und an elchen die planparallelen Verschlußplatten aus Steinsalz luft-cht angekittet wurden. Zum Einfüllen des zu untersuchen-n Gases dienten vier Ansatzröhren, die etwa 100 mm von n Enden eingelötet waren. Die Doppelkammer wurde innen att geschwärzt und vor dem Benutzen wochenlang zum ocknen erhitzt und evakuiert.

Durch das Diaphragma D_3 (Öffnung 12 × 30 mm) wurde s Licht in etwa 66° Neigung[1]) gegen die Platte S_1 des Inter-enzapparates eingelassen, so daß die durch Reflexion ent-ndenen binären Strahlenbündel je ein Rohr durchsetzten. i passender Neigung der Platte S_2 konnte man mit bloßem ge die Interferenzlinien sehen. Von diesem, wie bekannt, ter S_2 belegenen Bilde wurde durch die Steinsalzlinse J reelles Bild erzeugt. Die Einjustierung erfolgte im weißen chte der Strahlungsquelle A, wie es nach den Reflexionen sammengesetzt war.[2]) Mit Hilfe einer Lupe wurde eben der Stelle, wo dies reelle Bild entstand, ein punktförmiges ermoelement T plaziert. Die horizontalen Interferenzlinien ren nämlich etwas gekrümmt, und um von der Form der-ben unabhängig zu werden, erwies es sich als notwendig, r eine Lötstelle zu belichten. Das Thermoelement bestand s Eisen- und Konstantandraht von je 0,05 mm Durchmesser; e Drahtenden wurden vor dem Zusammenlöten wenigst mög-h verzinnt und ausgeplattet. Es war in der Leitung eines

1) Eine so große Neigung des einfallenden Lichtes wurde gewählt, den bedeutenden Strahlungsverlust bei der Reflexion zu vermindern.

2) Das sichtbare Licht war im Verhältnis zur Intensität der Rest-ahlen sehr schwach, für das *Auge* doch hell genug. Erwähnt sei, daß i einer totalen Strahlung von 50 mm davon nur 2 mm eine 5 mm dicke asplatte durchdrangen.

du Bois-Rubens-Galvanometers eingeschaltet. Dasselbe hatte vier Spulen von je 20 Ohm Widerstand, die alle nebeneinander geschaltet waren; bei einem Skalenabstand von 6,4 m und 18 Sek. *voller* Schwingungsdauer entsprach 1 mm Ausschlag $1{,}3 \cdot 10^{-10}$ Amp. Bei dieser Empfindlichkeit wurde das Galvanometer durch äußere magnetische Störungen ziemlich stark beeinflußt, weshalb es mit einem doppelten eisernen Panzer umgeben wurde. Wegen der großen Erschütterungen tagsüber wurden die Beobachtungen nachts vorgenommen.

Die Stative, die die Parallelepipeden, die Doppelkammer und das Diaphragma D_3 trugen, waren auf einer schweren Eisenschiene fest angeschraubt, diejenigen der Linse J und des Thermoelementes T auf einem, an derselben befestigten, drehbaren Arm. Übrigens war auch der Interferenzapparat durch Pappdeckel und Watte gegen Luftströmungen und Temperaturschwankungen, wie auch gegen fremdes Licht gut geschützt.

3. Beobachtungen.

Nach dem Aufziehen der Klappe des Wasserschirmes schlägt das Galvanometer aus und nimmt eine neue Gleichgewichtslage ein. Wird nun der Druck des Gases in einer (I) der Abteilungen der Doppelkammer geeigneterweise langsam geändert (so daß Galvanometer und Thermoelement mitkommen können), so wandern die Interferenzfransen über das Thermoelement hin und die Galvanometernadel beginnt hin und her zu pendeln; die Amplitude betrug 10—20 Skt. Die Umkehrpunkte, die sich sehr scharf beobachten lassen, entsprechen also einer möglichst großen Deckung der Lötstelle von einem hellen bez. dunklen Streifen. Statt die Druckdifferenz zu bestimmen, die einer gewissen verschobenen Streifenzahl entspricht, habe ich es vorgezogen, das Manometer abzulesen jedesmal wenn ein heller bez. dunkler Streifen über das Thermoelement hinüberfährt, also in denselben Momenten, wo das Galvanometer umkehrt. Die Druckdifferenz zwischen zwei solchen aufeinanderfolgenden Manometerablesungen repräsentiert, da während einer Beobachtungsreihe nur die linken bez. nur die rechten Umkehrpunkte in Betracht gezogen wurden, eine Phasenverschiebung von einer ganzen Wellenlänge zwischen den beiden Strahlen I und II. Da nach den Untersuchungen

im sichtbaren Spektrum für eine und dieselbe Wellenlänge die Änderungen des Brechungsindex den Druckerhöhungen proportional sind, müssen diese Druckdifferenzen alle gleich groß sein, weshalb die Manometerablesungen nach der Rechnungsmethode bei gleich großen Intervallen behandelt werden können. Der auf diese Weise ermittelte Wert ist teils genauer, teils besser von Störungen beim Galvanometer befreit.

Die Doppelkammer wurde zuerst mehrfach geleert und mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt.

Das benutzte Manometer war U-förmig, weshalb nur der eine Schenkel hier abgelesen werden konnte; nachher habe ich es sorgfältig kalibriert. Die Temperaturen des Manometers und der Doppelkammer sind zu Anfang und Ende der Versuchsreihe beobachtet, der Barometerstand aber nicht jedesmal, da ein Versuch kaum ca. 10 Min. dauerte. Schließlich ist bei diesen Messungen immer von einem Druck von einigen Millimetern in beiden Abteilungen ausgegangen worden.

Brechungsindex des Wasserstoffs.

Das Gas wurde in einem Kippschen Gasentwickelungsapparat aus chemisch reinem Zink und verdünnter (10 proz.) reiner Schwefelsäure dargestellt, durch Chlorcalcium- und Phosphorsäureanhydridröhren getrocknet und direkt in das Doppelrohr eingeführt; um die Reaktion zu befördern, wurden einige Tröpfchen reines Platinchlorid zugesetzt.[1]) Als Beispiel teile ich zwei Meßreihen mit; in der ersten (dritten) Kolumne der Tab. 1 stehen die direkten Ablesungen am Manometer, in der zweiten (vierten) die daraus berechneten Höhendifferenzen (in Millimetern) zwischen den Quecksilbersäulen in den beiden Manometerröhren. Die untenstehenden Mittelwerte sind nach der Rechnungsmethode bei gleich großen Intervallen ermittelt und bedeuten also die Druckänderungen, die unter den Umständen des Versuches einer Verschiebung von *einem* Streifen entsprechen.

---

1) Während der Vorversuche wurde das Gas auch durch ein gelöstes Silbersulfat enthaltendes Rohr gewaschen; da das Rohr trotz längerer Benutzung unverändert blieb, wurde es ausgeschaltet.

Tabelle 1.

Reihe Nr. 1.		Reihe Nr. 6.	
Temp. der Doppelk.: 17,4°.		Temp. der Doppelk.: 17,9°.	
Temp. des Manom.: 17,6°.		Temp. des Manom.: 17,8°.	
Barometerstand: 743,6 mm.		Barometerstand: 743,5 mm.	
Manometer		Manometer	
Ables. direkt	mm ber.	Ables. direkt	mm ber.
443	709,1	432	686,4
418	657,4	407	634,6
398	615,9	384	586,8
368	553,4	360	536,7
344	503,3	336	486,5
318	448,8	312	436,2
295	400,7	288	386,2
272	352,9	265	338,4
246	299,1	241	288,7
222	249,5	215	235,0
195	193,7	192	187,5
174	150,4	163	127,7
—	—	138	76,4
—	—	115	22,2
Mittel: $\Delta p' = 51{,}24$ mm		$\Delta p' = 50{,}77$ mm	

Hieraus berechnet sich die Druckerhöhung Δp, die eine Verschiebung von *einem* Streifen hervorrufen würde, wenn die Gasmasse und das Quecksilber auf 0° C. gehalten würden, durch die Formel

$$\Delta p = \frac{\Delta p'}{(1 + \alpha t)(1 + \beta t_1)},$$

wo α und β die Ausdehnungskoeffizienten des Gases bez. des Quecksilbers, t und t_1 die Temperaturen der Doppelkammer bez. des Manometers bedeuten. Für Wasserstoff ist nach Regnault $\alpha = 0{,}003667$; β ist $= 0{,}000181$. Zwar scheinen nach den Untersuchungen von Mascart und Walker der Temperaturkoeffizient der Refraktion und der Wärmeausdehnungskoeffizient nicht identisch zu sein, da ihre Resultate aber stark voneinander abweichen, habe ich das einfache Gladstonesche Gesetz benutzt. Ist Δn die Δp entsprechende Änderung des Brechungsindex, λ die Wellenlänge der Reststrahlen und

L die geometrische Länge der Doppelkammer zwischen den Verschlußplatten (bei der Versuchstemperatur), so ist

$$\Delta n = \frac{\lambda}{L} = c \,.\, \Delta p,$$

wo c eine Konstante ist. Der Brechungsindex des Gases bei 0° Temperatur und 760 mm Druck ist dann

$$n = 1 + c \,.\, 760.$$

Die Länge der Doppelkammer wurde mit Hilfe eines Komparators und eines Normalmeters ermittelt und war bei 18° C. 1005,3 mm, bezogen auf Normalmeter von 0° C. Die Wellenlänge ist nach Aschkinass (l. c.) $8{,}69 \,.\, 10^{-8}$ mm.

Insgesamt sind zehn Beobachtungsreihen vorgenommen, bei den fünf ersten wurden die Umkehrpunkte des Galvanometers bei Maximalablenkung (helle Streifen), bei den fünf letzten die Umkehrpunkte bei Minimalablenkung (dunkle Streifen) beobachtet. Sie sind in der Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Reihe Nr.	Streifen	$\Delta p'$ mm	Temperatur der Doppelk.	Temperatur des Manom.	Δp mm
1	hell	51,24	17,4°	17,6°	48,01
2	„	51,82	17,8	17,6	48,49
3	„	51,24	17,8	17,8	47,95
4	„	51,11	17,8	17,8	47,82
5	„	51,37	17,9	17,8	48,05
6	dunkel	50,77	17,9	17,8	47,49
7	„	50,79	18,0	17,8	47,49
8	„	51,08	18,0	17,8	47,76
9	„	51,56	18,0	17,8	48,21
10	„	50,62	18,0	17,8	47,33
				Mittel:	47,86

Hieraus ergibt sich

$$n_{0° \, 760 \, \mathrm{mm}} = 1{,}0001373.$$

Wie erwähnt, gehören sämtliche bisherige Untersuchungen der Brechungsindizes des Wasserstoffs dem sichtbaren Spektrum

an. Fassen wir hier ins Auge nur die zuverlässigsten[1]), die auch die Dispersion berücksichtigt haben, so läßt sich folgende Tabelle aufstellen.

Tabelle 3.

Refraktion des Wasserstoffs bei 0° 760 mm.

λ_μ	$(n-1).10^4$	Beobachter
0,5351 *Tl*	1,4356	Ketteler (1865)
0,5893 *D*	1,4294	„
„	1,388	Mascart (1878)
„	1,3868	Lorenz (1881)
„	1,390	Perreau (1895)
„	1,407	Walker (1903)
0,6708 *Li*	1,4228	Ketteler
„	1,3803	Lorenz
8,69	1,373	Koch

Wie aus der Tabelle hervorgeht, besitzt Wasserstoff hier normale Dispersion. Das ist ja zu erwarten, da bekanntlich Wasserstoff in diesem Zustand keine Absorption im Ultrarot zeigt, und steht auch in guter Übereinstimmung mit dem von Boltzmann[2]) und Klemenčič[3]) gefundenen Wert 1,000264 für die Dielektrizitätskonstante.

Von diesem Beobachtungsmaterial hat Drude[4]) die Bestimmungen von Ketteler benutzt, um das Verhältnis e/m zu berechnen. Liegen die in Betracht kommenden Wellenlängen λ so weit von den ultraroten Eigenperioden entfernt, daß der Einfluß derselben sich durch $k\lambda^2$ genügend genau aus-

1) E. Ketteler, Farbenzerstreuung d. Gase, Bonn 1865; E. Mascart, Compt. rend. **78.** p. 616 u. 679. 1874; **86.** p. 821 u. 1182. 1878; Ann. école normale (2) **6.** p. 1. 1877; L. Lorenz, Wied. Ann. **11.** p. 70. 1880; F. Perreau, Journ. de Phys. (3) **4.** p. 411. 1895; G. W. Walker, Phil. Trans. 201 A. p. 435. 1903.

2) L. Boltzmann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **69.** p. 795. 1874; Pogg. Ann. **155.** p. 407. 1873.

3) J. Klemenčič, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **91.** II. p. 712. 1885.

4) P. Drude, Ann. d. Phys. **14.** p. 710. 1904.

drücken läßt, so können wir, wie bekannt, die Dispersionsformel folgendermaßen schreiben:

$$n^2 - 1 + k\lambda^2 = F(\lambda),$$

wo die Funktion $F(\lambda)$ eine Reihenentwickelung ist, enthaltend außer λ nur die ultravioletten Eigenwellenlängen. Mit den Bezeichnungen

$$r = n^2 - 1 + k\lambda^2$$

und

$$d_{12} = \frac{r_1 - r_2}{\frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{1}{\lambda_2^2}},$$

wo die indizierten λ und r sich auf entsprechende bekannte n-Werte beziehen, findet Drude eine untere Grenze für sämtliche im Molekül vorhandene Elektronen p, welche Einfluß auf den Brechungsindex haben, bestimmt durch den Ausdruck:

$$(1) \qquad p\frac{e}{m} < 3{,}26 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{M}{d} \cdot \frac{r_1 r_2}{d_{12}},$$

wo M/d das Verhältnis zwischen Molekulargewicht und Dichte bedeutet. Bei Wasserstoff ist das Vorhandensein von ultraroten Eigenperioden fast unmöglich, weshalb $k = 0$ sein muß. Somit erhält Drude aus den Kettelerschen Bestimmungen $2{,}96 \cdot 10^7$ als Wert für das rechte Glied der Ungleichung (1), unter Benutzung von $\lambda_1 = 0{,}535\,\mu$ und $\lambda_2 = 0{,}589\,\mu$, bez. $2{,}99 \cdot 10^7$ bei $\lambda_1 = 0{,}589\,\mu$ und $\lambda_2 = 0{,}671\,\mu$; d. h. $r_1 r_2 / d_{12}$ fast unabhängig von λ, woraus er schließen kann, daß bei Wasserstoff nur eine Elektronengattung Einfluß auf den Brechungsindex hat. Die Ungleichung (1) geht dann in eine Gleichung über, und wird p gleich der Anzahl der im Molekül vorhandenen Valenzen gesetzt, so ergibt sich im Durchschnitt $e/m = 1{,}49 \cdot 10^7$.

Behandeln wir auf dieselbe Weise die Bestimmungen von Lorenz, so erhalten wir für $\lambda_1 = 0{,}589\,\mu$ und $\lambda_2 = 0{,}671\,\mu$ den Wert $p \cdot e/m = 2{,}84 \cdot 10^7$ und also $e/m = 1{,}42 \cdot 10^7$ für $p = 2$.

Perreau[1]) hat außer dem oben erwähnten Werte für die D-Linie auch einige Dispersionsmessungen für 5 Cd-Linien ausgeführt. Sein Resultat findet sich in Tab. 4.

---

1) F. Perreau, l. c. p. 415.

Tabelle 4.

$n_D - 1 = 1{,}390 \cdot 10^{-4}$.

$\lambda\,\mu$	$\frac{n-1}{n_D-1}$	$\frac{n-n_D}{n_D-1}$
0,6438	0,9961	−0,0039
0,5896	1	—
0,5378	1,0042	+0,0042
0,5085	1,0075	0,0075
0,4800	1,0114	0,0114
0,4677	1,0130	0,0130

Berechnen wir daraus e/m auf dieselbe Weise wie vorher, so erhalten wir:

Tabelle 5.

λ	$p\frac{e}{m}\cdot 10^{-7}$	$\frac{e}{m}\cdot 10^{-7}$ für $p=2$
0,4677 μ bis 0,4800 μ	3,01	1,56
0,4800 μ bis 0,5085 μ	2,46	1,23
0,5085 μ bis 0,5378 μ	2,55	1,28
0,5378 μ bis 0,5896 μ	2,82	1,41
0,5896 μ bis 0,6438 μ	2,40	1,20

Durch meine Bestimmung ist eine Prüfung der Konstanz des Ausdruckes $r_1 r_2/d_{12}$ in einem viel größeren Gebiete der Wellenlängen ermöglicht worden. Zwar herrscht eine gute Übereinstimmung in den relativen Werten, nicht aber in den absoluten. Kombinieren wir also, um den wahrscheinlichsten Wert zu finden, mit meiner Bestimmung das Mittel 1,0001400 aus den fünf in der Tab. 3 für die *D*-Linie aufgenommenen, so ergibt sich $e/m = 1{,}49 \cdot 10^7$ für $p = 2$.

Hieraus geht also ohne weiteres hervor, daß bei Wasserstoff eine Abhängigkeit der Werte für $p\,e/m$ von der Wellenlänge auch in einem sehr großen Gebiet nicht vorhanden ist. Im Durchschnitte erhalten wir $e/m = 1{,}40 \cdot 10^7$.

Besonders hervorzuheben sei, daß Wiechert[1]) durch die magnetische Ablenkung der Kathodenstrahlen und *direkte* Be-

1) E. Wiechert, Wied. Ann. 69. p. 739. 1899.

stimmung ihrer Geschwindigkeit für e/m den Wert $1{,}19 \cdot 10^7$ bis $1{,}42 \cdot 10^7$ (im Mittel $1{,}31 \cdot 10^7$) gefunden hat. Durch Messung der magnetischen Ablenkung und *Berechnung* der Geschwindigkeit aus der erzeugenden Spannungsdifferenz fanden Kaufmann[1]) und Simon[2]) übereinstimmend die Werte $1{,}86 \cdot 10^7$ bez. $1{,}865 \cdot 10^7$, während Lenard[3]) nach derselben Methode unter Benutzung von durch ultraviolettes Licht erzeugten Kathodenstrahlen den Wert $1{,}15 \cdot 10^7$ erhielt.

Brechungsindex der Kohlensäure.

Die Kohlensäure wurde in einem Kippschen Gasentwickelungsapparat aus reinem Marmor und verdünnter (10 proz.) reiner Salzsäure dargestellt und durch Chlorcalcium- und Phosphorsäureanhydridröhren getrocknet. Unter Benutzung derselben Bezeichnungen wie auf p. 663, teile ich in der Tab. 6 als Beispiel zwei Meßreihen mit.

Tabelle 6.

Reihe Nr. 4a. Temp. der Doppelk.: 18,0° „ des Manom.: 17,8° Barometerstand: 743,3 mm.		Reihe Nr. 10b. Temp. der Doppelk.: 18,0° „ des Manom.: 17,8° Barometerstand: 743,3 mm.	
Manometer		Manometer	
Ables. direkt	mm ber.	Ables. direkt	mm ber.
452	727,8	446	715,4
444	711,2	439	700,9
436	694,7	432	686,4
429	680,2	424	669,8
421	663,6	417	655,3
414	649,1	409	638,7
406	632,6	402	624,2
399	618,0	394	607,6
392	603,4	388	595,1
384	586,8	380	578,5
377	572,2	—	—
369	555,5	—	—
Mittel: $\Delta p' = 15{,}52$ mm.		$\Delta p' = 15{,}27$ mm.	

1) W. Kaufmann, Wied. Ann. **65.** p. 431. 1898.
2) S. Simon, Wied. Ann. **69.** p. 589. 1899.
3) P. Lenard, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **108.** p. 1649. 1899.

Das Resultat der 18 Beobachtungsreihen findet sich in untenstehender Tab. 7. Zur Berechnung der reduzierten Druckerhöhungen, die also einer Verschiebung von *einem* Streifen äquivalent sein sollten, wenn Gas und Quecksilber die Temperatur 0° C. gehabt hätten, habe ich als Wert für den Ausdehnungskoeffizient der Kohlensäure $\alpha = 0{,}003688$ genommen.

Tabelle 7.

Reihe Nr.	Streifen	$\Delta p'$ mm	Temperatur der Doppelk.	Temperatur des Manom.	Δp mm
3 a	hell	15,40	18,0°	17,8°	14,40
4 a	„	15,52	18,0	17,8	14,51
5 a	„	15,35	18,0	17,8	14,35
6 a	„	15,39	18,0	17,8	14,39
7 a	„	15,34	18,0	17,8	14,34
8 a	„	15,31	18,0	17,8	14,31
9 a	„	15,29	18,0	17,8	14,29
10 a	„	15,31	18,0	17,8	14,31
1	dunkel	15,24	18,0	17,8	14,25
2	„	15,31	18,0	17,8	14,31
3 b	„	15,40	18,0	17,8	14,40
4 b	„	15,54	18,0	17,8	14,53
5 b	„	15,16	18,0	17,8	14,17
6 b	„	15,28	18,0	17,8	14,28
7 b	„	15,39	18,0	17,8	14,39
8 b	„	15,58	18,0	17,8	14,56
9 b	„	15,24	18,0	17,8	14,25
10 b	„	15,27	18,0	17,8	14,27
				Mittel:	14,35

Hieraus ergibt sich

$$n_{0°\,760\,\mathrm{mm}} = 1{,}0004578.$$

Zur Vergleichung habe ich die bisherigen Bestimmungen für die D-Linie unten zusammengestellt:

n	Beobachter	n	Beobachter
1,0004492	Ketteler	1,0004502	Perreau
1,0004544	Mascart	1,0004510	Walker

Bemerkenswert ist hier, daß der von mir gefundene Wert größer ist als derjenige der D-Linie (im Mittel 1,0004512), daß wir es also hier mit *anomaler* Dispersion zu tun haben.

Nach den Untersuchungen von K. Ångström[1]) und Rubens und Aschkinass[2]) besitzt die Kohlensäure zwei Absorptionsgebiete im Ultrarot, eines mit den beiden Maxima bei 2,7 μ und 4,4 μ und eines mit der Maximalerhebung bei 14,7 μ. Die von mir benutzte Wellenlänge liegt also zwischen den beiden. Ziehen wir weiter in Betracht, daß die Dielektrizitätskonstante der Kohlensäure (von 0° Temperatur und 760 mm Druck) zu 1,000946 von Boltzmann[3]), zu 1,000985 von Klemenčič[4]) bestimmt worden ist, so ist ohne weiteres klar, daß diese beiden Absorptionsgebiete Einfluß auf den Brechungsindex ausüben. Ob die zwei Erhebungen in dem von Ångström entdeckten Bande je für sich das Brechungsverhältnis beeinflussen, läßt sich hier nicht beurteilen.

Mit aller Wahrscheinlichkeit wird die längere Eigenschwingung bei CO_2 dadurch hervorgebracht, daß das eine O-Atom mit zwei positiven Ladungen schwingt, während die beiden anderen Eigenschwingungen (oder nur die eine bei 4,4 μ) dem CO-Radikal zuzuschreiben sind.

Tabelle 8.

Strahlung durch 84 cm Kohlensäure von ca. 0,5 mm Druck	Strahlung durch 84 cm Kohlensäure von 1 Atm. Druck	Differenz
433,04 mm	432,83 mm	+0,21
433,24	433,29	−0,05
485,89	486,30	−0,41
616,52	616,45	+0,07
528,39	528,44	−0,05
474,21	474,18	+0,03

In diesem Zusammenhang will ich schließlich erwähnen, daß ich eine Wärmeabsorption in Kohlensäure für diese zwischen den beiden kräftigen Absorptionsgebieten belegene Wellenlänge nachzuweisen versucht, ohne eine solche zu finden, wie die Tab. 8 zeigt. Zu diesem Zwecke wurden die Strahlen der Lichtquelle *A* (vgl. die Figur) durch ein 84 cm langes Rohr

1) K. Ångström, Öfversigt af K. Vet. Akad. Förh. p. 549. 1889; Phys. Revue 1. p. 606. 1892.
2) H. Rubens u. E. Aschkinass, Wied. Ann. 64. p. 600. 1898.
3) L. Boltzmann, l. c.
4) J. Klemenčič, l. c.

hindurchgesandt und nach fünfmaliger Reflexion an Gipsplatten durch eine Steinsalzlinse auf die Thermosäule konzentriert. Die angeführten Zahlen sind Mittel aus 10—15 gut übereinstimmenden Einzelbeobachtungen.

Brechungsindex des Sauerstoffs.

Das Gas wurde einer Bombe mit verdichtetem Sauerstoff entnommen und wie oben getrocknet. Es ist also vielleicht nicht vollständig rein[1]); die Bestimmungen sind größtenteils zu dem Zwecke ausgeführt worden, um etwas mehr Erfahrung betreffs der Untersuchungsmethode zu gewinnen. Das Resultat ist in Tab. 9 mitgeteilt; als Wert für den Ausdehnungskoeffizient des Gases ist $\alpha = 0{,}00367$ genommen.

Tabelle 9.

Reihe Nr.	Streifen	$\Delta p'$ mm	Temperatur der Doppelk.	Temperatur des Manom.	Δp mm
1 a	hell	26,38	18,0	18,0	24,67
2 a	„	26,42	18,0	18,0	24,70
3 a	„	26,48	18,0	18,0	24,76
4 a	„	26,32	18,2	18,1	24,59
5 a	„	26,40	18,3	18,2	24,66
6 a	„	26,48	18,3	18,2	24,73
7 a	„	26,45	18,3	18,2	24,70
8 a	„	26,52	18,3	18,2	24,77
9 a	„	26,45	18,3	18,2	24,70
10 a	„	26,47	18,3	18,2	24,72
1 b	dunkel	26,34	18,0	18,0	24,63
2 b	„	26,43	18,0	18,0	24,71
3 b	„	26,35	18,0	18,0	24,64
4 b	„	26,38	18,2	18,1	24,65
5 b	„	26,35	18,3	18,2	24,61
6 b	„	26,51	18,3	18,2	24,76
7 b	„	26,55	18,3	18,2	24,80
8 b	„	26,47	18,3	18,2	24,72
9 b	„	26,37	18,3	18,2	24,63
10 b	„	26,46	18,3	18,2	24,71
				Mittel:	24,69

Der Brechungsindex berechnet sich hieraus auf

$$n_{0^\circ\,760\,\mathrm{mm}} = 1{,}0002661.$$

1) Wahrscheinlich enthielt das Gas 98—99 Proz. Sauerstoff.

Lorenz[1]) fand für die D-Linie $n_D = 1{,}00027155$ und für e rote Li-Linie $n_{Li} = 1{,}00027034$; für die D-Linie erhielt ascart[2]) $n_D = 1{,}0002706$. Die Dispersion scheint also hier ›rmal zu verlaufen. Soviel ich weiß, hat man auch bei auerstoff keine Absorptionsbänder im Ultrarot gefunden. war glaubt Coblentz[3]) zwei schwache solche bei 3,2 μ und 7 μ entdeckt zu haben, die Absorption war jedoch sehr ring, weshalb er zugibt, daß sie von Verunreinigungen hervor- rufen sein können. Berechnen wir aus den Lorentzschen estimmungen den Wert (γ) des rechten Gliedes der Un- eichung (1), so finden wir für $k = 0$

$$\gamma = 5{,}82 \cdot 10^7 \text{ zwischen } 0{,}5893\ \mu \text{ und } 0{,}6708\ \mu.$$

nalog ergibt sich

$$= 5{,}55 \cdot 10^7 \text{ bez. } 6{,}70 \cdot 10^7 \text{ zwischen } 0{,}5893\ \mu \text{ und } 8{,}69\ \mu,$$

nachdem der Lorentzsche bez. Mascartsche Wert für die -Linie benutzt wird. Führen wir dieselben Berechnungen it $k = 661$ aus[4]), so erhalten wir im ersteren Falle $\gamma = 8{,}18 \cdot 10^7$, dem letzteren aber γ *negativ*, was doch hier unmöglich ist. bei Sauerstoff γ, d. h. $r_1 r_2 / d_{12}$ von λ abhängt, läßt sich er kaum entscheiden.

Schlußbemerkungen.

Die Genauigkeit meiner oben mitgeteilten Bestimmungen t sich auf 0,2—0,3 Proz. schätzen, scheint aber durch ge- ere Druckablesungen noch weiter getrieben werden zu nen. Vorläufig hatte dies jedoch keinen besonderen Zweck, die zu vergleichenden Werte, wie uns Tab. 3 zeigt, so stark einander abweichen.

Betreffs der auf p. 662 erwähnten Amplitude des Galvano- terausschlages sei hervorgehoben, daß sie sich mit den ein- tenden Phasendifferenzen änderte. Wie die Anordnung bei r war, sank sie nach 10—14 Interferenzen bis auf die lfte herunter. Hier liegt auch die Ursache, weshalb ich

1) L. Lorenz, l. c.
2) E. Mascart, l. c.
3) W. W. Coblentz, Phys. Review **20**. p. 273. 1905.
4) k ist nach Drude, l. c. p. 689, Formel (16′) berechnet.

bei Kohlensäure (und auch bei Sauerstoff) nicht bis zum Atmosphärendruck gegangen bin; gewiß konnte man die Interferenzen viel weiter verfolgen, die Umkehrpunkte des Galvanometers waren dann aber um so schwieriger zu bestimmen, weshalb damit nur wenig zu gewinnen war. Diese Änderung der Helligkeit der Streifen deutet darauf hin, daß das von Aschkinass gefundene Reflexionsmaximum bei 8,69 μ nicht aus einer, sondern aus zwei (oder mehreren) nahe aneinanderliegenden Erhebungen besteht. Ich hoffe in kurzem auf diese Frage zurückkommen zu können.

Die vorliegende Arbeit ist im physikalischen Institut der Universität Gießen ausgeführt worden. Hrn. Prof. Dr. P. Drude bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und die bereitwillige Gewährung der Institutsmittel zu größtem Danke verpflichtet.

Upsala, Physik. Inst. d. Univ., Juni 1905.

(Eingegangen 20. Juni 1905.)

4. *Über die Glimmentladung in den Dämpfen der Quecksilberhaloidverbindungen $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2;* *von W. Matthies.*

(Mitgeteilt aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen.)

§ 1.

In den letzten Jahren sind umfangreiche Messungen über den Potentialgradienten und den Kathodenfall in Geisslerschen Röhren angestellt[1]) worden, doch beschränken sie sich fast nur auf Untersuchungen an verdünntem Stickstoff. In der neuesten Zeit sind noch mehr oder weniger ausgedehnte Messungen im Helium, Argon und vor allem im Quecksilberdampf[2]) ausgeführt. Vereinzelte und nur qualitative Messungen zum Teil liegen an den nicht elementaren Gasen Kohlendioxyd, Wasserdampf, Ammoniak, Leuchtgas, Chlorwasserstoff und einigen anderen vor. Zur Erweiterung unserer Kenntnisse von der Elektrizitätsleitung in Gasen ist es sicher von Interesse, jene Potentialmessungen auch auf Dämpfe von Verbindungen auszudehnen; dabei können naturgemäß nur solche in Betracht kommen, die sich nicht in merklicher Weise durch die elektrische Entladung verändern.

Bei ihren Untersuchungen über die elektrolytische Leitung verdünnter Gase haben die Herren E. Wiedemann und H. Ebert[3]) sowie ersterer und G. C. Schmidt[4]) gefunden, daß die Dämpfe der Quecksilberhaloidverbindungen $HgCl_2$,

1) Über einschlägige Literatur vgl. J. Stark, „Die Elektrizität in Gasen“ und J. J. Thomson, „Conduction of Electricity through Gazes“ (letzteres Werk erscheint demnächst in deutscher Übersetzung).

2) A. P. Wills, Phys. Rev. **19.** 2. p. 65. 1904.

3) E. Wiedemann u. H. Ebert, Wied. Ann. **35.** p. 234. 1888.

4) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **61.** p. 737. 1897.

$HgBr_2$, HgJ_2 in Geisslerschen Röhren nicht zerfallen, solange die Stromstärke unter der Grenze liegt, bei der außer den Verbindungsspektren[1]) auch die Quecksilberlinien auftreten. Auf Anregung von Hrn. Prof. Dr. E. Wiedemann habe ich Potentialmessungen in den Dämpfen der genannten Verbindungen angestellt.

§ 2.

Auf eine Ermittelung des vollständigen Verlaufes von $\Delta V/\Delta x$ mußte unter den gegebenen Verhältnissen verzichtet werden, da eine Verwendung beweglicher Sonden unter Barometerverschluß, wie sie unter anderen Graham[2]) benutzte, ausgeschlossen war. Es wurde vielmehr nur ein mittlerer Gradient an verschiedenen Stellen des Entladungsrohres mit Hilfe von festen Sonden bestimmt.

Die Messungen der Potentialdifferenzen geschahen mittels eines Quadrantelektrometers in sogenannter Nadelschaltung. Die Quadrantenpaare wurden mittels einer kleinen, isoliert aufgestellten Batterie von 40—80 Volt auf entgegengesetzt gleiches Potential geladen, während die Mitte dieser Batterie mit dem ebenfalls isolierten Elektrometergehäuse in leitender Verbindung stand. Die Prüfung auf genügende Isolation geschah nach den bekannten Methoden. Die Sonden, deren Potentialdifferenzen gemessen werden sollten, wurden mit der an einem isolierten Platindraht hängenden und mit Schwefelsäuredämpfung versehenen Nadel bez. dem Gehäuse verbunden. Die Ausschläge sind proportional den angelegten Potentialdifferenzen und damit diese wiederum den beobachteten Ablenkungen. Durch Veränderung der Hilfsladung der Quadranten konnte die Empfindlichkeit des Instrumentes innerhalb weiter Grenzen variiert werden, wie dies erforderlich war, da gleichzeitig Kathodengefälle und relativ kleine Gradienten gemessen wurden. Vor und nach jeder Messungsreihe wurde die Elektrometerkonstante bestimmt.

Als Stromquelle diente eine 1600zellige Akkumulatorenbatterie, die teils von Klingelfuss in Basel, teils von

1) Genaueres über diese Verbindungsspektren bei A. C. Jones, Erlanger Inaugural-Dissertation 1896 und Wied. Ann. 62. p. 30. 1897.

2) W. P. Graham, Wied. Ann. 64. p. 49. 1898.

M. Bornhäuser in Ilmenau bezogen war. Ausnahmsweise kam auch eine selbsterregende 20 plattige Töplersche Influenzmaschine[1]) zur Anwendung, die im Maximum eine Stromstärke von $0{,}5 . 10^{-3}$ Amp. lieferte und von einem Wassermotor von A. Schmid aus Zürich angetrieben wurde. Die Stromstärke wurde mittels eines zwischen Kathode des Entladungsrohres und negativen Pol der Batterie geschalteten Hittorfschen Jodkadmiumwiderstandes reguliert und mit einem Deprez-d'Arsonval-Galvanometer gemessen. Die Konstante des letzteren wurde von Zeit zu Zeit nachgeprüft. Zur Beurteilung der Kontinuität der Entladung diente ein Drehspiegel und ein empfindliches Telephon mit gut isoliertem Draht. Bei allen Versuchen war die Anode des Entladungsrohres durch eine Verbindung mit der Wasserleitung geerdet.

§ 3.

Da der Dampfdruck der Quecksilberhaloidverbindungen bei Zimmertemperatur nur klein ist, so mußten die mit jenen Verbindungen beschickten Entladungsröhren, um die für den Stromdurchgang nötige Dampfspannung zu erzeugen, erhitzt werden. Hierzu diente bei den Vorversuchen ein durch Bunsenbrenner erwärmter doppelwandiger, mit Glimmerfenster versehener Eisenkasten, der mit Asbestpappe ausgekleidet war. Bei den definitiven Messungen wurde ausschließlich ein elektrischer Ofen benutzt, der sich sehr gut bewährte und in folgender einfacher Weise hergestellt wurde. Auf einem 40 cm langen, 8,5 cm weiten, mit Asbest umhüllten Eisenblechzylinder wurde eine aus etwa 150 Windungen bestehende Wickelung eines 0,53 mm starken Reinnickeldrahtes gelegt, das Ganze zwecks Fixierung der Drahtlagen mit feuerfestem Chamotte umkleidet und in einer 12 cm weiten, ebenfalls mit Asbest umhüllten Eisentrommel montiert. Ein im inneren und äußeren Mantel des Ofens befindliches Glimmerfenster gestattete einen freien Einblick in das Innere. Was die Wickelung des Heizdrahtes anbetrifft, so sei noch bemerkt, daß dieselbe so an-

1) Für die Anschaffung derselben ist das physikalische Institut der Universität Erlangen dem Elizabeth Thomson-Fund in Boston zu großem Dank verpflichtet.

geordnet wurde, daß der Abstand der einzelnen Windungen voneinander von der Mitte der Walze nach den Stirnflächen zu abnahm; hierdurch wurde erreicht, daß längs des ganzen Ofens nahezu konstante Temperatur herrschte. Die Stirnflächen des Ofens wurden durch dreifache Asbestdiaphragmen verschlossen, die mit passenden Durchbohrungen für die in Glasröhrchen liegenden Zuleitungsdrähte der Elektroden, Sonden und des zur Temperaturmessung benutzten Eisen–Konstantan-Thermoelementes versehen waren; die zweite Lötstelle des Thermoelementes wurde in einem Paraffinölbade auf konstante Temperatur gehalten. Aus den Ablesungen an einem mit jenem verbundenen Deprez-d'Arsonval-Galvanometer und unter Berücksichtigung der an einem Quecksilberthermometer abgelesenen Temperatur der anderen Lötstelle konnte die Temperatur im Innern des Ofens bis auf 0,2° genau bestimmt werden, was vollkommen genügte. Durch den Ofen wurde ein Strom von 1,5—2 Amp. im Mittel geschickt. Ein vorgeschalteter Glühlampen- und Kurbelrheostat ermöglichte es, die an einem Amperemeter zur Kontrolle abgelesene Stromstärke so zu regulieren, daß jede gewünschte Temperatur von etwa 20° bis 200° hergestellt und konstant gehalten werden konnte.

§ 4.

Die benutzten Entladungsröhren, deren Gestalt Fig. 1 zeigt, enthielten fünf dünne Platinsonden in Abständen von

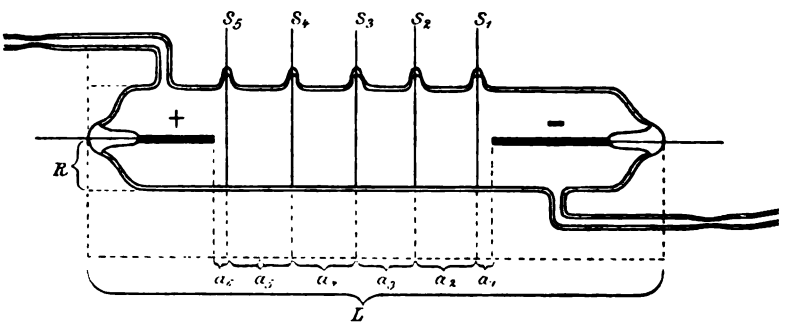


Fig. 1.

etwa 2 cm. Die Elektroden bestanden aus 0,2 cm dicken, 5 bez. 2,5 cm langen zylindrischen, dem Rohr konaxial ge-

ichteten Platindrähten; die längere der beiden diente stets ls Kathode. Die Stromzuführung vermittelten dünne, auf ine Strecke von etwa 1 cm in die Glaswand eingeschmolzene latindrähte. An Sonden und Elektroden außerhalb des Rohres aren kupferne Zuleitungsdrähte mit Silber hart verlötet, die hrerseits in gläsernen Quecksilbernäpfchen eines Paraffinblocks ndigten. Letztere Einrichtung gestattete eine schnelle und ichere Verbindung mit dem Elektrometer herzustellen.

Da zahlreiche Vorversuche ergeben hatten, daß die von erck und Kahlbaum bezogenen Präparate im hohen Vakuum eim Sublimieren sehr viel Gase, vor allem Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff abgeben, so mußten Maßnahmen angewendet erden, um jene von diesen Verunreinigungen zu befreien. ies geschah in einem besonderen, an das Entladungsrohr angeschmolzenen Ansatzrohr, das durch mehrere kapillare Verngungen in Kammern geteilt war. Die im Vakuum abegebenen Gase rühren vermutlich von Spuren von Ammoniak er, das in besonders hohem Maße von den Quecksilberhaloidrbindungen aus der Luft absorbiert wird; $HgBr_2$ gab am eisten, HgJ_2 am wenigsten Gase ab.

Der Reinigungsprozeß, sowie die Herrichtung der Entdungsröhren verlief in der folgenden Weise. Nachdem letztere Verbindung mit dem eben erwähnten Ansatzrohr sorgfältig reinigt waren, wurden sie an eine automatisch arbeitende, r Schliffe mit Quecksilberdichtungen enthaltende Sprengelhe Luftpumpe angeschmolzen, in einem Heizkasten stark hitzt und gleichzeitig ausgepumpt. Ein mit der Pumpe verndenes Mac-Leodsches Manometer gestattete den Druck messen. Quecksilberdämpfe wurden nach der von A. Cornu[1]) gegebenen Methode mittels eines vorgeschalteten Rohres mit pfer-Schwefel-Kupfer-Fällung vom Entladungsrohr abhalten. Nach den Erfahrungen im hiesigen Institut vermag Rohr mit echtem Blattgold jene Dämpfe in sehr viel geingerem Grade abzuhalten. Nachdem trockene, staubfreie ft in den Apparat gelassen war, wurde in die letzte Kammer s geöffneten Ansatzrohres die zu untersuchende Substanz bracht, dasselbe wieder zugeschmolzen, das Entladungsrohr

1) A. Cornu, Journal de Phys. 5. p. 100. 1886.

auf 360—370° im Heizkasten erhitzt, so daß das Ansatzrohr aber außerhalb desselben sich befand, und stark evakuiert. Durch Hindurchschicken starker Entladungen wurden die Elektroden von okkludierten Gasen befreit, während die gleichzeitige Zerstäubung eine Befreiung von oberflächlichen Verunreinigungen bewirkte. Durch genügend häufig wiederholtes Hinübersublimieren der Substanz von einer Kammer des Ansatzrohres zur anderen wurden die von jener absorbierten Gase ausgetrieben und von der Pumpe weggesogen. Bei etwa 15 bis 20 maliger Anwendung dieses Verfahrens erreicht man, daß bei erneutem Sublimieren keine merkliche Druckzunahme am Manometer zu beobachten ist. Nach der mehrstündig fortgesetzten Erhitzung des Entladungsrohres wurde alsdann schließlich der Heizkasten entfernt, die Substanz in das völlig evakuierte Entladungsrohr getrieben, das Ansatzrohr und endlich auch das Versuchsrohr abgeschmolzen. Durch die in dieser Weise hergerichteten Apparate ging bei Zimmertemperatur selbst bei Anlegung einer Potentialdifferenz von über 100 000 Volt keine Entladung. Erst nach stundenlanger starker Erwärmung und gleichzeitigem Stromdurchgang wurden wieder Gase frei, doch meistens nur in so geringer Menge, daß nach der Abkühlung auf Zimmertemperatur noch kräftige Kathodenstrahlen auftraten, die die Glaswände zur lebhaften Lumineszenz erregten. Übrigens sei an dieser Stelle erwähnt, daß alle Entladungsröhren nur zu einer einzigen Serie von Messungen benutzt wurden.

§ 5.

Die äußere Form der von sehr prächtiger Elektrolumineszenz begleiteten Glimmentladung in den Dämpfen der Quecksilberhaloide unterscheidet sich im wesentlichen nicht von derjenigen der elementaren Gase, es läßt sich an ihr deutlich positive Lichtsäule mit leuchtender Anodenschicht, dunkler Trennungsraum, negatives Glimmlicht, Hittorfscher Raum, und bei tiefen Drucken gelegentlich schwach leuchtende Kathodenschicht unterscheiden. In reinem Dampfe tritt bei den Dimensionen der benutzten Röhren eine Schichtung des positiven Lichtes relativ selten auf; wurde eine solche beobachtet, so hatte sie meistens die Gestalt scharf begrenzter, regelmäßig ausgebildeter, tellerförmiger Lichtscheibchen, von

denen häufig mehr als vier auf das Zentimeter kamen. Während das positive Licht bei Drucken bis zu 2 mm gleichmäßig den Rohrquerschnitt erfüllt, beschränkt es sich bei noch höheren Drucken und nicht zu hohen Stromstärken fast nur auf die Umgebung der Anode, doch verwandelt es sich bei gesteigerter Stromintensität in einen 0,5 bis 0,8 cm dicken Lichtfaden, der das Rohr bis dicht vor die Kathode durchsetzen kann. In vielen Fällen traten bei dieser Entladungsform im Verbindungsspektrum Quecksilberlinien auf. Erwähnt sei noch, daß die Lichtemission eine relativ große ist.

Alle Versuche bestätigten ausnahmslos die eingangs erwähnte Beobachtung, daß in den Dämpfen der genannten Verbindung eine merkliche Zersetzung bei Anwendung angemessener Stromstärken und Benutzung von Pt-Elektroden nicht herbeigeführt wird. Dagegen ergaben zahlreiche Versuche, daß bei Anwesenheit von Aluminium, Kupfer, Eisen und Quecksilber ein Zerfall der Verbindung bei höherer Temperatur allein schon eintritt, ohne daß überhaupt Strom durch das Entladungsrohr geht. Es bildete sich bei den drei ersten stets das Haloid des betreffenden Metalles, während das frei gewordene Quecksilber sich zum Teil in feinen Kügelchen an den Glaswänden absetzte oder das Metall amalgamierte, zum Teil aber auch wohl an dem weiteren Zerfall der Dämpfe durch Bildung des Chlorürs, Bromürs bez. Jodürs mitwirkte, welche letztere stets in größeren Mengen chemisch nachweisbar waren. Diese Verbindungen bildeten sich auch, wenn nur freies Quecksilber im Rohre war außer den Haloidverbindungen.

§ 6.

Im folgenden sind die Ergebnisse der Potentialmessungen an einigen Röhren in tabellarischer und graphischer Form mitgeteilt; die mit anderen Röhren erhaltenen Zahlen stimmen so gut mit den mitgeteilten überein, als dies bei den Versuchsbedingungen möglich ist.

In den Tabellen bedeutet V_K stets die zwischen Kathode und Sonde S_1, V_A die zwischen Anode und Sonde S_5 gemessene Potentialdifferenz. Jene ist also in erster Annäherung der Kathoden-, diese der Anodenfall. Der Abstand der Sonden S_1 bez. S_5 von den Elektroden ist mit a_1 bez. a_6 bezeichnet,

ebenso die Abstände der Sonden voneinander mit a_2 bis a_5; i bedeutet die Stromstärke in 10^{-3} Amp., $\Delta V/\Delta x$ den in Volt pro Zentimeter gemessenen mittleren Potentialgradienten, t die Temperatur des Entladungsrohres und endlich d den aus den Dampfdruckkurven von K. Stelzner[1]) und G. Niederschulte[2]) entnommenen Sättigungsdruck in Millimeter Hg, deren Werte gut mit denjenigen anderer Beobachter übereinstimmen. Die Stromstärken waren in jedem Fall so reguliert, daß weder im Telephon ein Geräusch zu hören, noch im Drehspiegel Intermittenz zu sehen war, noch in dem stets auf die Entladungsröhren gerichteten Spektralapparat Hg-Linien auftraten. Kontinuierliche Entladung erhielt man verhältnismäßig leicht bei sorgfältig vorbereiteten Röhren; vor allem mußte die Anode frei von jeglichen Verunreinigungen sein. Hatte sich auf ihr etwas feste Substanz niedergeschlagen, so wurde der Strom für einige Minuten gekehrt und so der Niederschlag durch Zerstäubung entfernt.

Endlich sei noch bemerkt, daß bei allen Messungen der Einfluß der Temperatur auf Gradienten und Kathodenfall unberücksichtigt geblieben ist, unter der Annahme, daß die von G. C. Schmidt[3]) nachgewiesene Unabhängigkeit im Stickstoff auch für die Dämpfe der untersuchten Verbindungen statthat. Der Nachweis für die Berechtigung dieser Annahme müßte durch eine gesonderte Untersuchung geführt werden.

1. Die folgenden Tabb. I—III enthalten die Kathoden- und Anodengefälle sowie die Potentialgradienten längs der Strombahn für verschiedene Drucke bei konstanter Stromstärke. Bei allen Messungen war das positive Licht ungeschichtet und erstreckte sich bis dicht vor die Kathode, so daß die Sonden S_2 bis S_5 stets im positiven Teil der Strombahn enthalten waren und demnach die drei zwischen ihnen gemessenen Gradienten solche auf der positiven Säule sind.

1) K. Stelzner, Erlanger Inaugural-Dissert. 1901; Verhandl. p. 159. 1905.

2) G. Niederschulte, Erlanger Inaug.-Dissert. 1903; Verhandl. p. 159. 1905.

3) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 1. p. 625. 1900.

a) Quecksilberchlorid.

Tabelle I.

$L = 19{,}0$ cm. $2R = 3{,}5$ cm. $i =$ ca. 0,25.

t	d	V_K $a_1 = 0{,}3$	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$ zwischen				V_A $a_6 = 0{,}15$
			$S_1 - S_2$ $a_2 = 2{,}1$	$S_2 - S_3$ $a_3 = 2{,}1$	$S_3 - S_4$ $a_4 = 2{,}6$	$S_4 - S_5$ $a_5 = 2{,}3$	
107,0	0,163	445,2	38,8	41,4	38,7	37,8	65,1
110,0	0,190	441,0	43,0	45,1	41,8	45,0	101,8
113,4	0,25	433,5	40,9	43,0	44,5	46,8	98,7
118,0	0,34	395,8	37,8	47,2	49,9	54,4	100,8
126,3	0,62	385,3	25,2	55,6	72,0	88,6	98,7
133,4	0,97	380,1	33,6	69,8	96,7	131,8	117,4
141,0	1,45	378,0	54,1	102,6	155,7	185,4	136,5
146,1	2,25	371,7	78,2	161,2	225,0	257,4	173,2
156,6	3,36	373,8	133,9	254,6	307,8	316,8	206,8

b) Quecksilberbromid.

Tabelle II.

$L = 18{,}0$ cm. $2R = 3{,}3$ cm. $i =$ ca. 0,22.

t	d	V_K $a_1 = 0{,}4$	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$ zwischen				V_A $a_6 = 0{,}25$
			$S_1 - S_2$ $a_2 = 2{,}0$	$S_2 - S_3$ $a_3 = 2{,}2$	$S_3 - S_4$ $a_4 = 2{,}1$	$S_4 - S_5$ $a_5 = 1{,}85$	
98,3	0,08	508,2	66,9	68,8	72,0	73,3	157,3
106,3	0,15	455,4	78,3	77,2	81,0	88,2	154,2
111,5	0,20	433,9	81,1	87,0	102,0	105,4	153,2
117,5	0,28	424,3	94,2	100,6	113,5	138,3	150,1
122,1	0,39	406,1	110,7	115,6	133,6	175,9	149,0
132,8	0,89	399,5	156,0	168,3	193,0	245,3	155,2
140,5	1,38	403,6	205,5	235,5	262,0	308,6	183,2

c) Quecksilberjodid.

Tabelle III.

$L = 18{,}0$ cm. $2R = 3{,}3$ cm. $i =$ ca. 0,25.

t	d	V_K $a_1 = 0{,}2$	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$ zwischen				V_A $a_6 = 0{,}25$
			$S_1 - S_2$ $a_2 = 2{,}0$	$S_2 - S_3$ $a_3 = 2{,}2$	$S_3 - S_4$ $a_4 = 2{,}1$	$S_4 - S_5$ $a_5 = 1{,}85$	
111,0	0,067	864,4	15,7	15,5	14,5	11,3	31,5
116,1	0,103	720,3	19,9	19,5	20,0	16,0	39,9
122,4	0,158	593,2	24,1	26,0	27,0	20,4	48,3
129,0	0,24	554,4	37,3	39,0	40,0	32,9	60,9
137,9	0,41	504,0	50,9	45,1	46,0	50,5	59,8
145,7	0,64	464,1	65,6	68,5	71,5	81,3	67,2
150,9	0,84	449,4	61,9	86,9	99,0	107,0	88,2
160,6	1,40	441,0	75,1	120,2	149,5	171,2	101,8
169,5	2,25	441,0	109,2	162,4	193,5	240,1	122,8
175,5	2,96	433,6	145,4	222,4	247,0	283,5	344,4

Aus den Tabellen ergibt sich, daß der Gradient auf der ganzen Strombahn sehr hoch ist und durchweg von der Kathode zur Anode erheblich wächst. Kathoden- und Anodengefälle zeigen größere Werte als in den anderen bereits untersuchten Gasen.

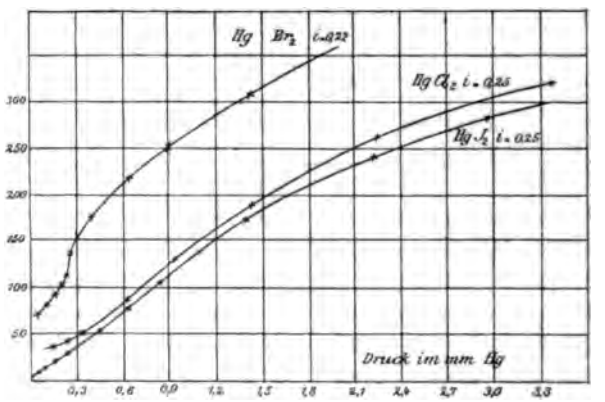


Fig. 2.

2. Was die Änderung des Potentialgradienten auf d- positiven Säule mit dem Druck anbetrifft, so ergibt sich a- den Tabellen, daß dieselbe eine recht beträchtliche ist. D- Art der Abhängigkeit gibt Fig. 2 in graphischer Darstellu-

ieder und zwar beziehen sich die Kurven auf den Gradienten wischen den Sonden S_4 und S_6. Das Verhältnis von $\frac{\Delta V}{\Delta x} / d$ t kein konstantes und damit der Gradient keine lineare unktion des Druckes; zunächst wächst jener stärker, mit eigendem Druck, darauf langsamer als dieser. Eine einfache eziehung konnte nicht ermittelt werden.

3. Um die Abhängigkeit des Potentialgradienten auf der ngeschichteten positiven Säule von der Stromstärke zu er- itteln, wurden für verschiedene Drucke Messungen angestellt, eren Ergebnisse in den nachfolgenden Tabb. IV—VII und in en Kurven der Figg. 3—6 graphisch niedergelegt sind.

a) Quecksilberchlorid.

Tabelle IV.

$t=108{,}6$ $d=0{,}177$		$t=117{,}0$ $d=0{,}32$		$t=124{,}5$ $d=0{,}55$		$t=133{,}0$ $d=0{,}94$		$t=140{,}2$ $d=1{,}37$		$t=146{,}5$ $d=2{,}01$	
i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$
,24	33,7	0,31	46,5	0,27	125,6	0,32	180,9	0,25	210,5	0,24	252,0
,27	34,6	0,37	46,8	0,31	125,7	0,35	180,0	0,33	205,1	0,40	240,1
,65	34,6	0,50	45,0	0,35	126,0	0,42	177,3	0,45	196,2	0,59	224,1
,84	35,1	0,61	44,6	0,41	124,2	0,52	175,1	0,63	190,3	0,76	210,6
,11	36,0	0,80	45,9	0,45	122,8	0,75	170,3	0,79	185,0	0,98	197,0
,45	36,9	1,00	46,8	0,67	111,6	0,88	166,7	0,92	178,1	1,16	182,7
,10	37,4	1,27	46,8	0,89	106,2	1,40	144,9	1,45	160,3	1,70	156,0
,84	37,8	1,95	47,7	1,22	105,3	2,33	136,1	1,80	145,2	2,25	140,2
—	—	2,43	48,5	1,86	97,2	—	—	2,90	103,2	2,89	131,4
—	—	2,85	49,2	2,50	92,5	—	—	—	—	—	—

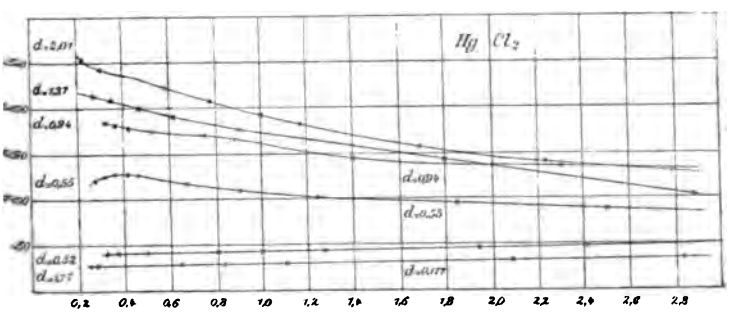


Fig. 3.

b) Quecksilberbromid.

Tabelle V.

$t=98{,}0$ $d=0{,}081$		$t=104$ $d=0{,}13$		$t=117{,}0$ $d=0{,}27$		$t=128$ $d=0{,}67$		$t=132{,}6$ $d=0{,}89$		$t=140{,}5$ $d=1{,}38$	
i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$
0,23	73,6	0,23	88,3	0,23	132,1	0,14	214,2	0,25	244,7	0,20	309,2
0,28	75,8	0,35	89,4	0,32	132,6	0,50	234,2	0,35	246,9	0,42	298,3
0,47	81,6	0,53	92,1	0,55	135,4	0,84	239,8	0,88	246,4	0,65	285,7
0,54	82,7	0,70	94,4	0,70	134,9	1,54	235,5	0,64	238,0	0,90	273,1
0,73	84,4	0,84	97,1	0,87	135,4	2,34	228,7	0,85	225,3	1,42	242,0
0,92	87,1	1,09	101,6	1,19	136,5	2,80	227,3	1,36	214,2	2,40	211,2
1,26	93,2	1,54	106,6	1,47	139,9	3,03	226,4	1,72	213,1	—	—
1,64	98,2	1,71	108,2	2,02	143,2	—	—	2,73	207,6	—	—
1,87	99,9	1,84	111,0	2,25	145,4	—	—	—	—	—	—

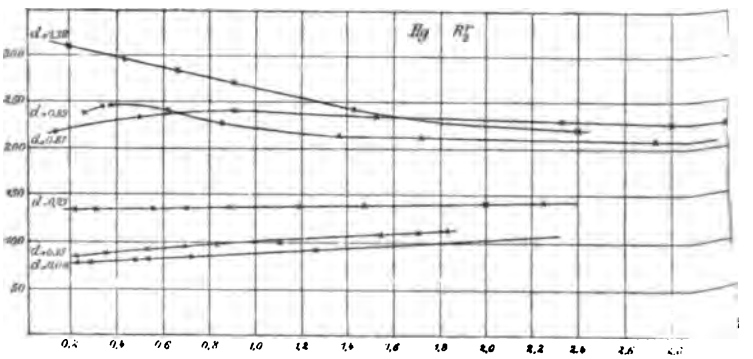


Fig. 4.

c) Quecksilberjodid.

Tabelle VI.

$t=103{,}8$ $d=0{,}03$		$t=116{,}6$ $d=0{,}103$		$t=122{,}5$ $d=0{,}156$		$t=138{,}1$ $d=0{,}42$		$t=151{,}1$ $d=0{,}845$		$t=159{,}$ $d=1{,}33$	
i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$
0,33	13,4	0,35	15,2	0,36	23,0	0,31	45,5	0,25	108,5	0,23	159,
0,54	13,6	0,56	15,4	0,58	23,7	0,54	44,0	0,45	82,0	0,39	132,
0,77	14,1	0,81	15,7	0,92	21,0	0,87	42,0	0,77	72,0	0,71	92,
0,96	14,5	1,01	16,3	1,50	20,7	2,10	39,3	1,97	64,5	1,85	79,
1,91	15,9	2,49	17,0	2,84	20,5	3,29	36,2	3,19	57,0	3,01	71,

Wie die Tabellen und Kurven zeigen, ist die Abhängigkeit des Gradienten von der Stromstärke eine sehr komplizierte und zwar für verschiedene Drucke sehr verschiedene. Es lassen sich bei den drei Substanzen je drei typische Formen der Kurven unterscheiden. In dem von mir untersuchten

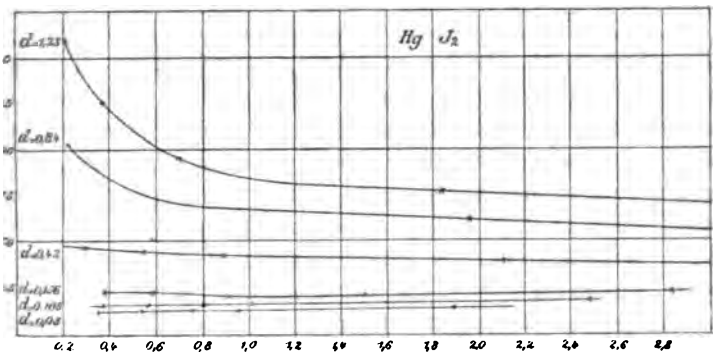


Fig. 5.

Stromintervall ändert sich der Gradient bei höheren Drucken deutlich stärker mit der Stromstärke als bei tiefen. Eine einfache Formel konnte auch für diese Abhängigkeit nicht gefunden werden. Für kleine Intervalle läßt sich natürlich die von A. Herz aufgestellte Formel anwenden

$$\frac{\Delta V}{\Delta x} = \frac{\Delta V_0}{\Delta x} - a(i - i_0),$$

$\Delta V_0/\Delta x$ den Gradienten für $i = i_0$ und a eine von der Stromstärke unabhänge Größe, nämlich die Abnahme des Gradienten für die Zunahme 1 der Stromstärke in Milliampere bedeutet. Je nach dem Druck ist die Konstante a positiv oder negativ in meinen Kurven, während sie bei Hertz stets positiv und für verschiedene Drucke nahezu gleich ist, welch letzteres bei den Haloidverbindungen des Quecksilbers ebenfalls nicht zutrifft. Bei Stromstärken von mehreren Milliamperes war keine Änderung des Gradienten kaum noch wahrzunehmen, doch gehen diese Messungen außerhalb des Bereiches, in dem Untersuchungen angestellt werden durften, da stets in diesen Fällen Quecksilberlinien auftraten.

Daß die Zunahme des Gradienten bei tiefen Drucken tatsächlich nur durch die Steigerung der Stromstärke und nicht etwa durch eine sekundär von dieser herrührenden Temperatur- und damit Dampfdruckerhöhung bedingt ist, wurde dadurch bewiesen, daß bei cyklischer Vertauschung der Stromintensitäten der gleiche Wert des Gradienten erhalten wurde.

4. Zur Ermittelung der Abhängigkeit der Gradienten vom Rohrquerschnitt wurden im $HgCl_2$-Dampf einige Messungen mit einem 3,3 cm und einem 0,7 cm weiten Entladungsrohr angestellt. In letzterem Falle war es äußerst schwierig, eine kontinuierliche Entladung zu erhalten und es gelang nur für einige Drucke Messungen auszuführen. Die aus diesem Grunde etwas dürftige Tab. VII gibt die erhaltenen Resultate wieder; ihnen beigefügt sind die entsprechenden Werte für das 3,3 cm weite Entladungsrohr. Die Stromstärken waren so gewählt, daß in beiden Röhren gleiche mittlere Stromdichte herrschte. σ bedeutet diese mittlere Stromdichte in 10^{-3} Amp. pro cm^2 und $\Delta V/\Delta x$ einen mittleren Gradienten auf der positiven Säule.

Tabelle VII.

t	d	σ	$2R = 3{,}3$ $\frac{\Delta V}{\Delta x}$	$2R = 0{,}7$ $\frac{\Delta V}{\Delta x}$
133,4	0,97	0,028	99,4	139,4
141,0	1,45	0,0316	147,9	185,0
147,6	2,25	0,028	214,5	230,4
156,6	3,36	0,026	292,9	306,8

Es folgt, daß der Gradient bei gleicher Stromdichte mit zunehmendem Querschnitt des Rohres im $HgCl_2$-Dampf abnimmt. Versuche an $HgBr_2$ und HgJ_2 habe ich nicht angestellt, doch dürfte aus der Übereinstimmung ihrer sonstigen Eigenschaften folgen, daß dies auch für sie zutrifft.

5. Die folgenden Tabb. VIII—X enthalten die Werte des normalen Kathodenfalles für verschiedene Drucke und Stromstärken.

a) Quecksilberchlorid.

Tabelle VIII.

i	V_K	d	i	V_K	d	i	V_K
0,09	362,3	0,9	0,1	365,2	1,9	0,12	364,1
0,15	364,5		0,13	363,3		0,18	364,5
0,2	365,0		0,19	363,5		0,25	365,7
0,28	365,4		0,27	366,1		0,36	367,3
0,10	361,5	1,35	0,1	360,5	3,2	0,2	365,3
0,15	363,2		0,14	360,5		0,25	368,6
0,22	364,1		0,19	362,0		0,31	368,6
0,27	364,1		0,23	363,5		0,39	370,9

b) Quecksilberbromid.

Tabelle IX.

i	V_K	d	i	V_K	d	i	V_K
0,09	390,0	0,74	0,11	388,1	1,95	0,20	391,4
0,12	391,2		0,15	388,1		0,53	392,3
0,16	394,3		0,21	389,4		0,77	389,2
0,19	395,6		0,26	391,3		0,95	387,9
						0,99	387,9
0,08	387,8	1,03	0,08	391,2	8,7	0,30	392,2
0,13	387,9		0,17	388,7		0,63	390,1
0,22	388,2		0,45	390,5		0,85	395,3
0,28	389,4		0,84	397,6		1,32	394,1

c) Quecksilberjodid.

Tabelle X.

i	V_K	d	i	V_K	d	i	V_K
0,03	440,1	0,8	0,025	436,5	1,8	0,07	433,4
0,07	439,2		0,04	436,5		0,11	433,9
0,09	440,9		0,09	437,0		0,17	433,6
			0,13	437,9		0,20	435,0
0,025	438,0	1,5	0,04	435,0	2,9	0,04	433,0
0,05	438,6		0,08	435,3		0,16	433,0
0,09	439,0		0,11	436,2		0,24	433,5
0,1	430,8		0,17	436,6			

Es folgt aus den Tabellen, daß der normale Kathodenfall, d. h. die Potentialdifferenz zwischen Kathode und dem Anfang des negativen Glimmlichtes, solange noch nicht die ganze Kathode mit negativem Glimmlicht bedeckt ist und dieses sich symmetrisch und ungestört über ihre Oberfläche ausbreiten kann, unabhängig vom Druck und von der Stromstärke ist. Dies Ergebnis stimmt also überein mit den Resultaten aller bisherigen Untersuchungen über den Kathodenfall in den verschiedenen Gasen. Für $HgCl_2$ wurde ein mittlerer Kathodenfall in verschiedenen Röhren von 365 Volt für $HgBr_2$ von 395 Volt und für HgJ_2 von 432,5 Volt gefunden.

In der Fig. 6 ist der normale Kathodenfall in den Quecksilberhaloiddämpfen als Funktion des Molekulargewichtes der Verbindungen aufgetragen. Demnach wachsen die normalen

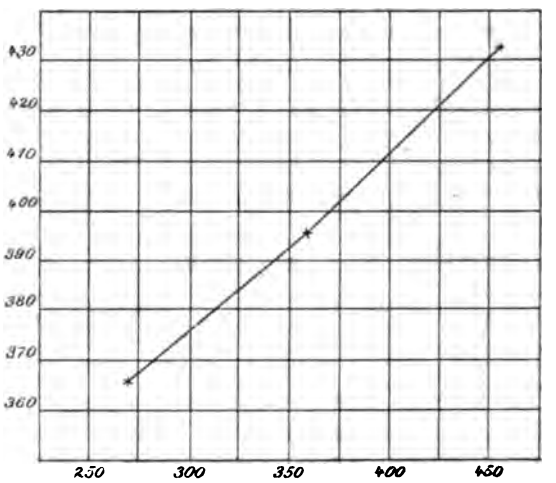


Fig. 6.

Kathodenfälle annähernd proportional dem Molekulargewicht. Bekanntlich nimmt jener auch mit steigendem Molekulargewicht des Elektrodenmateriales zu.[1])

Wie die Tabb. I—III zeigen, sind die Werte des Anodenfalles in den drei Verbindungen im allgemeinen sehr groß und

1) K. Mey, Verhandl. d. Phys. Gesellsch. Nr. 3. p. 72. 1903; Ann. d. Phys. 11. p. 127. 1903.

ehr stark vom Druck abhängig. Eine auch nur annähernde Übereinstimmung der Werte in verschiedenen Röhren bei leichem Druck und gleicher Stromstärke konnte nicht erhalten werden, weswegen von eingehenden Messungen abgesehen wurde. Auffallend ist der große Anodenfall von $HgBr_2$ nd seine geringe Änderung mit dem Druck; sein kleinster eobachteter Wert betrug 149, sein größter 183,2 Volt. In $HgCl_2$ schwanken die Werte zwischen 65 und 206 Volt und n HgJ_2 zwischen 31 und 344 Volt.

§ 7.

Tab. XI gibt eine Zusammenstellung der mittleren Gralienten auf der positiven Säule für verschiedene Drucke in den on mir untersuchten Dämpfen und in reinem Stickstoff.[1])

Tabelle XI.

d	i	$\frac{dV}{dx}$ auf der positiven Säule in			
		$HgCl_2$	$HgBr_2$	HgJ_2	N_2
0,1	0,25	38	73	29	—
0,4	„	66	139	53	17
0,9	„	127	227	114	32
1,4	„	150	259,5	147	48
1,9	„	202	—	165	54
2,35	„	222	—	188	62
3,0	„	263	—	251	77

Aus der Tabelle geht hervor, daß der Potentialgradient n den Quecksilberhaloidverbindungen sehr viel größer als im einen Stickstoff ist. Auffallend ist, daß die Werte im Quecksilberbromid so erheblich viel größer als die in der analogen 'erbindung des Chlors und Jods sind und nicht zwischen enen der beiden letzteren liegen. $HgBr_2$ ist übrigens die am enigsten stabile unter den drei Verbindungen.[2])

1) Die Werte für Stickstoff sind den Tabellen von A. Herz entommen (Wied. Ann. 54. p. 254. 1895).

2) A. C. Jones, Inaug.-Diss. p. 20. Erlangen 1896.

Zum Schluß ist noch in Tab. XII eine Zusammenstellung der bisher in verschiedenen Gasen und Dämpfen gemessenen normalen Kathodenfälle gegeben.

Tabelle XII.

	Normaler Kathodenfall gegen Platin												
Gas oder Dampf	Luft	H_2	N_2	Hg.D	O_2	NH_3	H_2O	Helium	Argon	J_2 [1]	$HgCl_2$	$HgBr_2$	Hg_2J_2
Kathodenfall in Volt	340—350	300	230	340	369	582	469	226	167	377	365	395	432
Beobachter	Warburg				Capstich			Strutt		Matthies			

§ 8. **Resultate.**

Die Resultate vorliegender Arbeit können kurz in folgenden Sätzen ausgesprochen werden:

1. Die Glimmentladung im Dampf der Quecksilberhaloidverbindungen unterscheidet sich im wesentlichen nicht von derjenigen elementarer Gase.

2. Die von E. Wiedemann und G. C. Schmidt gemachte Beobachtung bestätigt sich vollkommen, daß in den genannten Dämpfen bei Anwendung angemessener Stromstärken und Benutzung von Pt-Elektroden eine merkliche Zersetzung durch den Stromdurchgang nicht herbeigeführt wird.

Die Anwesenheit von Al, Cu, Fe und Hg allein bewirkt schon einen Zerfall der Dämpfe der Quecksilberhaloidverbindungen, ohne daß überhaupt Strom durch das Rohr geht.

3. Verglichen mit Stickstoff weisen die genannten Verbindungen außerordentlich hohe Potentialgradienten, Kathoden- und Anodenfälle auf.

4. Auf der ungeschichteten positiven Säule ist der Gradient nicht konstant, sondern wächst im allgemeinen von der Kathode zur Anode.

5. Die Gradienten wachsen mit steigendem Druck zuerst schneller, dann langsamer als dieser.

1) W. Matthies, Sitzungsber. d. physik.-med. Societät zu Erlangen 37. 1905.

6. Die Abhängigkeit des Gradienten von der Stromstärke
t eine sehr komplizierte und für verschiedene Drucke sehr
rschieden; bei höheren Drucken im allgemeinen erheblich
ärker als bei tiefen.

7. Im $HgCl_2$-Dampf nimmt der Gradient mit wachsendem
ohrquerschnitt ab.

8. Die normalen Kathodengefälle wachsen annähernd pro-
ortional mit dem Molekulargewicht der Verbindungen und
tragen gegen Platin in $HgCl_2$ 365, in $HgBr_2$ 395 und in
HgJ_2 432 Volt.

(Eingegangen 2. Juni 1905.)

5. *Der Einfluß der Ionisation auf die Leitungsfähigkeit des Kohärers;* von *Richard Thöldte.*

Einleitung.

Die *wesentliche* Wirkung des Kohärers[1]) besteht darin, daß Strahlen elektrischer Kraft auf loses Metallpulver treffen und dasselbe dadurch für den elektrischen Strom dauernd leitend machen, sofern kein anderer Einfluß diese Leitungsfähigkeit aufhebt. Ganz dasselbe Resultat wird durch einen Kurzschluß erreicht, den man um das Pulver herumführt, wie schon Hr. Sundorph[2]) Metallpulver auf Glas leitend macht, und die Herren H. Muraoka und T. Tamaru[3]) haben diese Erscheinung einem weiteren Studium unterworfen und gezeigt, daß sie durch die Selbstinduktion des Galvanometers bedingt wird, sowie daß die Reduktion[4]) des Pulverwiderstandes durch Induktion um so größer ist, je größer der induzierende Strom und je kleiner das Volumen des Pulvers ist.

Nun wird von den einzelnen Forschern eine positive und negative Wirkung[5]) unterschieden, aber ganz allgemein festgestellt, daß eine bestimmte Potentialdifferenz, die sogenannte kritische[6]), überhaupt nötig ist, um diese Erscheinung hervorzubringen; unterhalb derselben tritt die Wirkung nicht auf.

1) G. Schlabach hat (Phys. Zeitschr. 2. p. 374 ff. u. p. 383. 19[illegible] ein Verzeichnis aller auf den Kohärer bezügliche Arbeiten bis [illegible] Jahre 1901 aufgestellt.

2) Th. Sundorph, Pogg. Ann. 68. p. 594. 1846.

3) H. Muraoka u. Tamaru, Ann. d. Phys. 7. p. 554. 1902. V[illegible] auch Th. Tommasina, Compt. rend. 128. p. 666—667. 1899.

4) H. Maraoka u. T. Tamaru, Mem. college of science Ky[illegible] 1. 1903.

5) J. Ch. Bose, Proc. Roy. Soc. 66. p. 450; K. E. Guthe, A[illegible] d. Phys. 4. p. 762. 1901.

6) K. E. Guthe u. J. Trowbridge, Phys. Rev. 11. p. 22. 19[illegible] K. E. Guthe, Ann. d. Phys. 4. p. 767. 1901.

Zur Erklärung dieses eigentümlichen Vorganges ist beobt[1]), daß zwischen den einzelnen Metallstücken kleine en auftreten, welche die einzelnen Stücke aneinander ißen, so daß eine ununterbrochene Brücke entsteht, die leichtes Erschüttern oder durch Wärmeeinflüsse wieder chtet wird, wodurch die Leitungsfähigkeit verschwindet. a dieser, wie man sie wohl nennen möchte, mechanischen rung findet sich eine andere, die man im Gegensatz zu ls elektrische bezeichnen kann. Nach ihr[2]) soll die Kowirkung dadurch entstehen, daß elektrische Wellen Ioni- und damit eine höhere Leitungsfähigkeit des Dielektri- hervorrufen.

Daß nun bei einem starken Eröffnungsfunken die losen des Pulvers durch kleine Funken zusammengeschweißt n, ist wohl zweifellos, ob aber auch bei schwachen, bei en trotzdem die Leitungsfähigkeit eintritt, und ob dies nzige Möglichkeit ist, die Leitungsfähigkeit herbeizuführen, ine noch offene Frage. Soll aber eine allgemein befriede Erklärung der so komplizierten Erscheinung des Ko-s, die eher komplizierter als einfacher wird, gegeben n, so ist, meine ich, auch nötig, eine Untersuchung er in Betracht zu ziehen, ob unterhalb der kritischen tialdifferenz durch andere Mittel der Widerstand des rers verringert werden kann, ob z. B. durch erhöhte Ioni-n, ohne die Potentialdifferenz zu erhöhen, eine Leitungskeit desselben hervorgerufen werden kann; darüber soll rliegender Arbeit gehandelt werden.

1.

Zu meinen Untersuchungen wurde 1. der Kohärer aus Fabrik Ernecke, der auf Hertzsche Wellen einjustiert

1) Th. Tommasina, Compt. rend. **129**. p. 40—42. 1899; Th. Sunh, Ann. d. Phys. **10**. p. 198. 1903; A. Turpain, Éclair. électr. **27**. -64. 1901; G. T. Hanchett, Electr. Rev. **42**. p. 599. 1903; vgl. Ph. E. Robinson, Ann. d. Phys. **11**. p. 754. 1903, welche Abung mir erst leider nach Schluß meiner Arbeit bekannt geworden ist.

2) E. Branly, Compt. rend. **130**. p. 1068—1071. 1900; E. R. ott, Bull of the University of Wisconsin **3**. p. 1—20. 1901; Beibl. . 197. 1903; E. F. Huth, Phys. Zeitschr. **4**. p. 594—596. 1903.

ist, 2. der Kohärer von Ferdinand Braun, 3. der von Siemens & Halske, 4. der von Leppin & Masche, welcher luftleer ist, benutzt.

Zur Hervorbringung der Ionisation waren mir 1. $^1/_2$ g Radiumbaryumbromid, 2. 5 mg Radiumbromid, rein, aber nicht wasserfrei, 3. Radiotellurpollonium, als Überzug auf eine Kupferplatte, 4. 1 g Gieselsches Emanium (Radioblei) freundlichst zur Verfügung gestellt.

Wird nun ein Kohärer mit einem Element, wie nebenstehende Fig. 1 zeigt, zu einem Stromkreis geschlossen, es wurde bei *A* der Kurzschluß gemacht, so wird bei genügender elektromotorischer Kraft der Kohärer leitend. Von mir wurden jedoch nur solche Stromstärken verwendet, daß durch einen Kurzschluß keine Wirkung hervorgebracht wurde. Der von mir angewendete Widerstand bestand aus einem Rheostatenkasten, so daß durch Ausschaltung von 1, 2, 3 Ohm bez. 200, 300 und 400 Ohm bequem sechs verschiedene Stromstärken, deren Größe ich weiter unten angebe, hergestellt werden konnten.

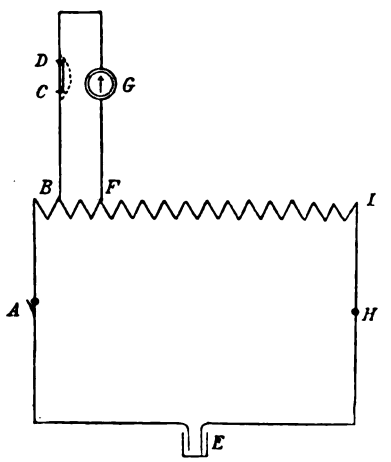


Fig. 1.

Als Galvanometer wurde eins nach dem System von Deprez-d'Arsonvale modifiziert von Donath-Ernecke mit einer beweglichen Drahtspule in einem ruhenden magnetischen Felde benutzt. Das elektromagnetische Feld wurde durch eine Zweigleitung des Leitungsstromes, welcher der elektrischen Fokus-Glühlampe den Strom zuführte, hergestellt und konstant auf 1 Amp. gehalten. Dadurch wurde es möglich, daß stundenlange Untersuchungen angestellt werden konnten bei konstantem elektromagnetischen Felde, was mit Anwendung von Akkumulatoren nicht der Fall gewesen wäre. Die Skala, auf welcher durch eine Linse das Bild eines Fadens entworfen wurde, war in 1 m Entfernung vom Galvanometer aufgestellt,

die Empfindlichkeit desselben betrug hierbei 10^{-8} Amp. für 1 dcm Ausschlag.

Wenn nun bei den von mir gebrauchten Stromstärken die einzelnen Kohärer der Reihe nach eingelegt wurden, so blieb das Galvanometer, auf Null eingestellt, in Ruhe. Irgend eine Leitungsfähigkeit der Kohärer selbst war nicht zu bemerken. In vielen Beobachtungen wurden die einzelnen Präparate ohne irgend eine Berührung bez. Erschütterung unter den Kohärer gelegt, aber niemals erfolgte der geringste Ausschlag des Galvanometers. Es ist klar, daß auf diese Weise eine Wirkung der Ionisation nicht eingetreten ist; dazu war vielmehr nötig, die Wirkung der Ionisation in die Luft zu verhindern.

2.

Als der empfindlichste der von mir benutzten Kohärer erwies sich der in der Fabrik von Leppin & Masche, während das wirksamste Präparat das von $^1/_2$ g Radiumbaryumbromid war.

Mit diesem habe ich die weiteren Untersuchungen angestellt. Es wurde zunächst der Kohärer ausgeschaltet, in der Fig. 1 durch die punktierte Linie angezeigt, und die einzelnen Stromstärken, die ich auf p. 698, 699 u. 700 gebe, festgestellt. Um jede Wirkung der Selbstinduktion der Spulen meines Widerstandes auf den Kohärer auszuschließen, wurde nunmehr vor Einschaltung des Kohärers der Strom unterbrochen, und dann erst geschlossen; bei Anwendung jeder neuen Stromstärke wurde das gleiche Verfahren beobachtet, so daß erst der Kohärer ausgeschaltet und der Strom unterbrochen war, nunmehr wurde die neue Stromstärke durch Umstöpselung des Rheostaten eingerichtet, dann der Kohärer in den Stromkreis eingeschlossen und endlich der Strom bei A (Fig 1) geschlossen. So konnte von irgend einer Einwirkung der Selbstinduktion keine Rede sein. Es blieb auch das Galvanometer vollständig in Ruhe. Der Kohärer erwies sich bei allen meinen Stromstärken als nichtleitend. Um nunmehr die Leitungsfähigkeit desselben zu prüfen, wurde ein Kurzschluß der elektrischen Leitung des Zimmers bei einer Spannung von 110 Volt mehrmals herbeigeführt, wodurch natürlich der Kohärer leitend wurde. Wir bezeichnen mit α den Ausschlag des Galvanometers ohne Einschaltung des Kohärers im Stromkreise, den ich als Haupt-

strom bezeichnen will, mit β denjenigen, der mit Einschaltung des durch den Hauptleitungskurzschluß leitend gewordenen Kohärers entstand, bei welchem jedoch jedesmal vor dem Einlegen der Strom unterbrochen war, und mit γ den, der mit Einschaltung des Kohärers, ohne daß beim Einlegen desselben der Strom unterbrochen wurde, entstand; diese beiden letzten Ströme will ich die Kohärerströme nennen. Bei meinen sechs Stromstärken ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 1.

	1	2	3	4	5	6
α	6,45	10,4	13,9	16,9	19,0	21,7
β	1,308	1,8	3,2	3,9	4,5	5,05
γ	1,35	2	3,2	3,85	4,65	5,28

Diese Werte sind, wie meine ganzen gefundenen Beobachtungen, Mittelwerte aus je sechs einzelnen Beobachtungen mit Anwendung des Kommutators, wozu die Quecksilbernäpfchen in der Figur bei A und H dienten. Dieselben geben, wie bei allen anderen Tabellen, mit 10^{-8} multipliziert die Stromstärke in Ampere an. Da es nun weiter nötig war, den Kohärer mit samt dem Radiumpräparat in ein Bleirohr einzuschließen, so mußte zunächst die Isolierung desselben in der Bleiröhre sichergestellt werden. Zu diesem Zwecke wickelte ich den Kohärer fest in Isolierband und legte ihn so ohne Radium in eine 5 mm dicke Bleiröhre, welche sorgfältig von außen erschlossen wurde. Mit dieser Bleiröhre, in welcher der Kohärer nichtleitend war, wurden die vorigen Versuche wiederholt, also zunächst der Hauptstrom, sodann der Kohärerstrom bestimmt und letzterer, indem bei Anwendung einer neuen Stromstärke der Kohärer jedes einzelne Mal ausgeschaltet war, als auch dadurch, daß die neue Stromstärke durch bloßes Umstöpseln des Rheostaten gefunden wurde. Aber bei allen Versuchen zeigte sich auch jetzt absolut kein Resultat. Der Kohärer war, wie es nicht anders erwartet wurde, *nicht*leitend. Nunmehr wurde er durch einen Kurzschluß der Hauptleitung leitend gemacht. Bezeichnen wir mit α_1 den Hauptstrom, mit β_1 den Kohärerstrom, wobei bei Herstellung der Stromstärke

der Kohärer nicht eingeschaltet blieb und mit γ_1 denjenigen, wenn er eingeschaltet blieb, so ergaben sich als Mittelwerte von wieder je sechs einzelnen Beobachtungen nach beiden Seiten des Galvanometers folgende:

Tabelle 2.

	1	2	3	4	5	6
α_1	6,65	9,75	13,8	16,85	18,9	21,48
β_1	1,15	2,25	2,775	3,35	3,75	4,3
γ_1	1,425	2,13	3,4	4,07	4,58	5,2

Die Werte β_1 und γ_1, die wegen der verschiedenen Stromstärken nicht völlig mit denen von β und γ übereinstimmen, zeigen, daß auf diese Weise der Kohärer in der Bleiröhre gut isoliert werden konnte, da die Bleiröhre selbst ohne Kohärer einen Unterschied von 11 Skalenteilen des Galvanometers herbeiführte. So ist aus den bisherigen Versuchen ersichtlich, daß der Kohärer trotz aller Spulen, auch der des Galvanometers, sowohl außer der Bleiröhre, als auch in derselben bei allen meinen Stromstärken nicht leitend war; dabei ist es gleichgültig, ob die Stromstärken hergestellt wurden, indem der Kohärer eingeschlossen blieb, oder ob er jedes einzelne Mal ausgeschaltet wurde. Durch einen Kurzschluß der Hauptleitung von 110 Volt Spannung leitend gemacht, war sein Widerstand in und außer der Bleiröhre, von kleinen Schwankungen abgesehen, derselbe.

Anders wird nunmehr der Verlauf mit Radium.

Ich band das Radiumpräparat, welches sich in einem kleinen Glase befand, direkt unter das Metallpulver des Kohärers mit einem Seidenfaden fest, so daß sonst keine weitere Berührung stattfand, umwickelte beide mit Isolierband und legte so den Kohärer mit samt dem Radium wieder in die Bleiröhre, welche von außen fest verlötet wurde, jedoch so, daß jede Berührung des Bleies und der Silberdrähte, die nach den Elektroden des Kohärers führten, durch das Isolierband verhindert wurde. Nachdem nunmehr die Röhre über 24 Std. ohne Erschütterung gelegen hatte, wurde der Versuch so vorbereitet, daß nirgends ein Kurzschluß vorkam und alsdann die Röhre sorgfältig in den Stromkreis eingeschlossen. Das

Galvanometer zeigte bei der Stromstärke 6 einen, wenn auch kleinen Ausschlag von 1 mm und zwar nach beiden Seiten der Skala. Nachdem dieser Versuch je achtmal wiederholt war, sollte die Stromstärke 5 Anwendung finden. Hierbei wurde bei geschlossenem Strom die Umstöpselung der Rheostaten vorgenommen und sofort zeigte das Galvanometer einen Ausschlag von 7 Skt. an, während bei abermaliger Anwendung der Stromstärke 6 dieselbe auf $0{,}9 \cdot 10^{-8}$ Amp. stieg. Es geht hieraus hervor, daß durch die Umstöpselung des Rheostaten der Kohärer stärker leitend geworden war, ein Fall, auf den ich weiter unten zurückkomme. Da ein Einfluß des Radiums allein nicht mehr beobachtet werden konnte, wurde der Kohärer abgeklopft, worauf das Galvanometer sich auf den Nullpunkt einstellte. — Nach Verlauf von 48 Stunden wurden die Versuche wiederholt und zwar so, daß bei Anwendung jeder neuen Stromstärke zuerst der Kohärer sorgfältig ohne die geringste Erschütterung ausgeschaltet wurde. So ergaben sich, wenn wir mit α_2 den Hauptstrom und mit β_2 den Kohärerstrom bezeichnen, folgende Werte:

Tabelle 3.

	1	2	3	4	5	6
α_2	5,6	8	12,1	14,4	16,6	19
β_2	0,1	0,2	$0{,}2^1/_4$	0,2	0,2	0,2

Dieselben ergaben, daß unter dem Einfluß des Radiums der Widerstand des Kohärers vermindert erscheint. Während ohne Radium das Galvanometer auf Null stand, zeigte es jetzt bei allen Stromstärken einen Ausschlag an. Den genauen Verlauf der Werte β_2 zeigt die in Fig. 2 bezeichnete Kurve, wobei die Stromstärken des Kohärerstromes Ordinaten, die des Hauptstromes Abszissen sind. Noch eine dritte Beobachtung wurde nach Verlauf von einigen Tagen angestellt, bei welcher die drei ersten Werte von β_2 0,05, 0,1 und 0,2 gefunden wurden. Da aber bei Anwendung der Stromstärke 3 eine Klemmschraube aus Versehen auf die Bleiröhre fiel, so stellte sich das Galvanometer sofort auf Null ein, weshalb ich diese Versuche hier übergehe; die Wirkung der Radiumstrahlung wird aber auch durch sie bestätigt.

3.

Und noch in ganz anderer Weise zeigte sich ein Einfluß Radiumpräparates auf den Kohärer. Während bei meinen uchen ohne Radium die elektrischen Schwingungen der en auf den Widerstand keinen Einfluß ausübten, ist das Fall, sobald der Kohärer den Radiumstrahlen ausgesetzt . Ich stellte bei meinen weiteren Versuchen nunmehr verschiedenen Stromstärken so her, daß der Kohärer, der dem Radium in der Bleiröhre eingeschlossen war, im mkreise fest eingeschaltet blieb und unterbrach nun den m bei A (Fig. 1), stöpselte um und schloß alsdann den m, oder in einer weiteren Versuchsreihe wurde das Umseln bei geschlossenem Strom vorgenommen. Die Resulsind in folgender Tabelle enthalten, wenn wir mit α_3 den ptstrom, mit β_3 bez. mit γ_3 den Kohärerstrom bezeichnen.

Tabelle 4.

	1	2	3	4	5	6
i_3	5,6	8	12,1	14,4	16,6	19
β_3	1,08	1,58	2,35	0,65	0,5	0,5
γ_3	1,14	1,7	2,8	3,3	3,89	4,3

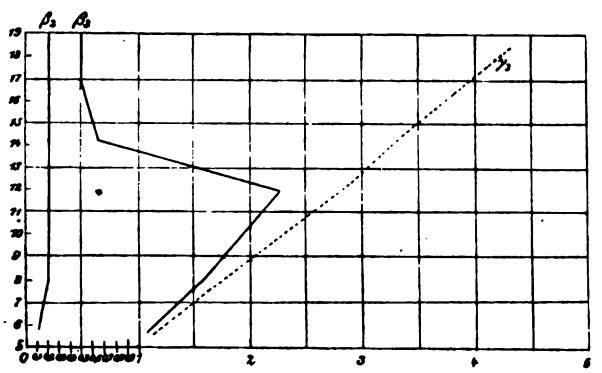


Fig. 2.

Den genauen Verlauf der Ausschläge β_3 und γ_3 zeigt die ig. 2 bezeichnete Kurve. Daß hierbei bei der Stärke 3 Hauptstromes ein Maximum des Kohärerstromes eintritt,

welches bei größerer Stromstärke des Hauptstromes wieder abnimmt, findet seine volle Erklärung in den Kirchhoffschen Gesetzen. Bei genauerer Betrachtung zeigt auch, wenngleich in viel geringerer Weise, die Kurve 1 bei der Stromstärke 3 ein Maximum.

So können elektrische Schwingungen in Spulen, auch wenn sie für gewöhnlich so gering sind, daß sie keine sichtbare Wirkung ausüben, doch unter dem Einfluß von Radiumstrahlungen durch den Kohärer nachgewiesen werden.

Mir scheint dieser Fall noch in anderer Weise bemerkenswert. Denken wir uns in Fig. 1 den Widerstand aus einer Spule bestehend und bezeichnen ihn mit W, die Stromstärke mit J, mit L den Induktionskoeffizient und mit V die Potentialdifferenz an dem Kohärer, so gilt für eine Zeit t, nachdem der Kurzschluß geöffnet ist, nach dem Ohmschen Gesetz die Differentialgleichung

$$L\frac{dJ}{dt} + JW - V = 0,$$

als deren Integral sich

$$J = e^{-\frac{W}{L}t}\left(C - V\frac{L}{W}e^{\frac{W}{L}t}\right)$$

ergibt, wobei C die Integrationskonstante bezeichnet. Bestimmt man dieselbe nach den Anordnungen des jeweiligen Versuches, so gibt die letzte Gleichung ein Mittel in die Hand, da JVW bestimmt werden können, die Induktionskonstante der Spule zu bestimmen.

4.

Aber auch, wenn der Kohärer auf irgend eine Weise leitend geworden ist, tritt eine Einwirkung der Radiumstrahlung auf demselben hervor. Wir haben in Tab. 1 die Wirkung gesehen, welche der Leitungskurzschluß von 110 Volt Spannung auf den Kohärer ausübt. Viel größer wird aber die Wirkung desselben Kurzschlusses, wenn das Radium mit dem Kohärer in der Bleiröhre eingeschlossen war. Bezeichnen wir mit α_4 den Hauptstrom, mit β_4 bez. mit γ_4 den Kohärerstrom, so gibt die folgende Tabelle die gefundenen Werte.

Tabelle 5.

	1	2	3	4	5	6
α_4	5,6	8	12,1	14,4	16,6	19
β_4	2,3	3,5	5,6	6,85	7,6	8,7
γ_4	2,4	3,6	5,8	7	7,8	9

Die Resultate β_4 und γ_4 entsprechen einander in derselben Weise wie früher β_3 und γ_3 und β_1 und γ_1, wohingegen die Kurve in nachfolgender Fig. 3 den großen Unterschied des leitend gemachten Kohärers ohne und mit Radiumwirkung deutlich vor Augen führen.

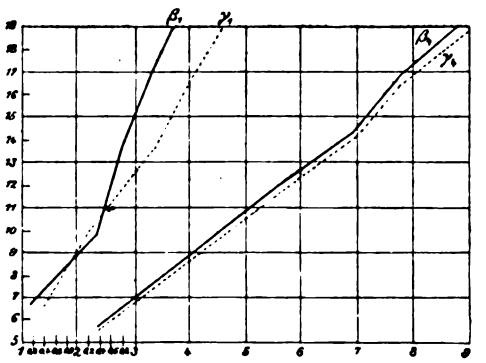


Fig. 3.

Elektrische Schwingungen[1]), die durch eine Spule hervorgebracht werden, lassen sich durch den Kohärer nachweisen, wenn ihr Widerstand, ihr Selbstinduktionskoeffizient und ihre Kapazität bekannt ist; aber wenn eine solche Spule alsdann in den Stromkreis eines Kohärers eingeschlossen wird, welcher der Radiumstrahlung ausgesetzt ist, so kann dadurch auch ein Maß für die Stärke der Ionisation gewonnen werden.

So bin ich zu folgenden Ergebnissen gekommen:

I. Unter dem Einfluß eines Radiumpräparates sinkt der Widerstand des Kohärers auch unter der kritischen Potentialdifferenz zu einer meßbaren Größe.

1) Vgl. E. Lüdin, Ann. d. Phys. 7. p. 584. 1902.

II. Elektrische Schwingungen können bei erhöhter Ionisation in Spulen von wesentlich geringerer Stärke als sonst nachgewiesen werden.

III. Die Leitungsfähigkeit eines Kohärers, die durch Kurzschluß herbeigeführt ist, wird unter Radiumbestrahlung bedeutend erhöht.

Als wichtigste Folgerung ergibt sich hieraus das

Resultat:

Die Leitungsfähigkeit des Kohärers ist eine Funktion zweier Variabeln, der elektrischen Schwingungen und der Ionisation.

Unentschieden bleibt hierbei, ob die durch Radiumstrahlung eingetretene Wirkung bei dem Kohärer von Dauer ist oder nur solange anhält, als die Bestrahlung stattfindet. Im letzten Falle würde sie als *unwesentliche* oder *sekundäre* Wirkung des Kohärers bezeichnet werden können.

Dessau, im Mai 1905.

(Eingegangen 31. Mai 1905.)

Über eine violette und ultraviolette Strahlung der Metalle bei gewöhnlichen Temperaturen; von G. Melander.

Jeder, der eine Winternacht im Norden gesehen hat, er-ert sich wahrscheinlich, wie hell die Landschaft daliegt, h wenn der Himmel mit dicken Stratocumuluswolken be-kt ist. Ist das Licht, welches wir dann wahrnehmen, nur ektiertes Sternenlicht oder ist die Schneedecke auf irgend e Weise selbst leuchtend? Das waren Fragen, die ich mir rs vorgelegt hatte.

Im Winter 1893—1894 versuchte ich diese Frage experi-ntell zu lösen.

Der gebrauchte Apparat besteht aus einem Metallkasten e Boden, der tief in den Schnee eingedrückt werden kann. Deckel des Kastens wurde eine photographische Kassette ncaster Instantograph, 9×12 cm[2]) in der gewöhnlichen ise eingeschoben.

Die lichtempfindliche Platte wurde in der Dunkelkammer die Kassette eingelegt und teilweise mit einem dünnen tonblatt bedeckt.

Der Kasten wurde dann in der Nacht über eine freie, ch gefallene Schneefläche eingedrückt und die Kassette ein-choben. Die Schiebtür wurde ausgezogen und die Platte diese Weise in der Nacht längere oder kürzere Zeit (4 bis tunden) der Einwirkung der Schneefläche ausgesetzt.

Alle Versuche, die ich im Winter 1893—1894 an ver-iedenen Stellen in der Umgebung von Helsingfors und im anischen Garten der Universität ausgeführt habe, lieferten ne entscheidenden Resultate.

Bei der Entwickelung wurden die Platten gleichmäßig warz, und keine Spur von einer Schirmwirkung der Karton-eibe konnte beobachtet werden.

Neuerdings sind durch Wilson und Allan die radio-iven Eigenschaften des Regens und des Schnees entdeckt den. Es schien auch darum ratsam, nochmals nachzuprüfen,

ob nicht die Durchlässigkeit des Papieres für die gedachten Schneestrahlen die Ursache der negativen Resultate sei.

Im Frühling 1904 bin ich daher auf diese Versuche zurückgekommen. Die Experimente wurden hauptsächlich von Hrn. Student V. Berg in meinem Auftrage auf dem Landgut Stenkulla in der Nähe der Station Dickursby ausgeführt.

Anstatt der Kartonscheibe benutzte ich jetzt Zink- und Glasscheiben, später auch Eisen-, Kupfer- und Messingscheiben zur Bedeckung der photographischen Platte.

Die Wirkung der Schneedecke war nun sehr auffällig.

Es schien mir jedoch notwendig, erst zu ermitteln, ob und in welchem Maße die Schneedecke die Ursache der beobachteten Schwärzung der photographischen Platten war. Deswegen wurden kleine empfindliche Platten (8 × 8 cm) in dieselbe hölzerne Kassette eingeführt, und quer über dieselben wurden verschiedene schmale Metallscheiben gelegt. Anstatt die Platten zu belichten, wurden sie nun entweder nur in der Tasche getragen oder in der Dunkelkammer gehalten, bevor sie entwickelt wurden. Bei der Entwickelung traten an den Stellen zwischen den Metallplatten wieder dieselben dunklen Streifen auf.

Zunächst wurden nun die photographische Lampe und die Kassette einer eingehenden Prüfung unterworfen. Die Lampe schien in der Tat nicht ganz zuverlässig zu sein. Auch die Kassette wurde genau geprüft und die zuerst angewandte Kassette als verdächtig verworfen.

Nachher habe ich die Versuche vielmals wiederholt und schließlich sowohl die photographische Platte wie die daraufgelegten Metallscheiben ohne jede Beleuchtung in die Kassette eingeführt. Die Metallscheiben wurden in der Dunkelkammer ohne Beleuchtung herausgenommen und die Platten in gewöhnlicher Weise entwickelt.

Bei einem Versuche war die empfindliche Platte sechs Monate lang vor der Entwickelung mit einer Zink- und einer Messingscheibe bedeckt gewesen. Die Wirkung der schiefliegenden Zinkscheibe auf die empfindliche Platte entsprach jedoch nicht der langen Expositionszeit. Bei der Erwägung dieses Resultates erschien es mir möglich, daß die Temperatur dabei eine Rolle gespielt haben könne.

Ich begann nun zu untersuchen, ob die Wirkung der Metalle auf die photographische Platte durch eine Erhöhung der Temperatur gesteigert werden könnte.

In einen Kasten aus verzinntem Eisenblech wurde zuerst eine Glasscheibe *G* (Fig. 1) gebracht und darauf eine photographische Platte *P*, mit der empfindlichen Seite nach oben, eingelegt. Auf diese photographische Platte wurde aus Gründen, die ich später berühren werde, eine stabförmige Thermosäule gelegt, die aus Wismut (*W*) und Antimon (*A*) bestand. Diese Säule, deren Durchschnitt quadratisch (2,8 × 2,8 mm²) und die 75 mm lang war, hatte die Lötstelle in der Mitte *L*. Die beiden Enden der Säule waren an Kupferdrähte gelötet, die durch zwei an den Deckel gelötete feine Messingröhren herausragen. Der Deckel wurde nun lichtdicht übergeschoben und die ganze Vorrichtung in einen hölzernen Kasten eingelegt. Dabei standen nur die beiden Leitungsdrähte *K* und *K'* hervor. Das alles wurde in der Dunkelkammer ohne jede Beleuchtung ausgeführt.

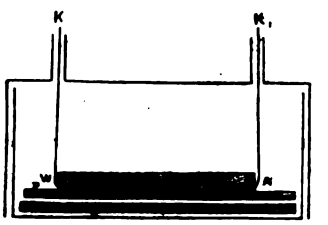


Fig. 1.

Mit diesem Apparat habe ich verschiedene Versuche angestellt.

1. Ein elektrischer Strom, 0,45 Amp., wurde durch die Thermosäule in der Richtung vom Antimon zum Wismut geschickt. Der Strom war 16 Stunden 20 Min. geschlossen. Nach der Entwickelung der Platte fand ich intensiv schwarze Punkte, welche über die ganze Platte verbreitet waren. Diese sehr charakteristischen Punkte geben wie bekannt die Wirkung des Sauerstoffs an. Die photographische Platte war eine orthochromatische Isolar-Gelatinetrockenplatte der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin.

Mit demselben Apparat wurde ein neuer Versuch gemacht, wobei jedoch die Stromstärke 5 Amp. betrug, und der Strom 1 Stunde 45 Min. lang hindurchgeschickt wurde. Bei der Entwickelung dieser Platte fand ich nur wenige schwarze Punkte an dem Platze der Lötungsstelle des einen Kupferdrahtes. Auch diese Platte war eine Isolarplatte von der oben genannten Art.

Derselbe Versuch wurde jetzt wiederholt. Nur wurde der Strom nun $5^1/_2$ Stunde lang hindurchgeschickt. Nach der Entwickelung konnte ich nur drei kleine schwarze Punkte auf der Platte sehen.

Es schien mir daher bewiesen, daß die anfangs so starke, später aber kaum merkbare Wirkung des Sauerstoffs von Resten des Lötungswassers an den Lötstellen herrührte. Diese Annahme wurde durch alle späteren Versuche bestätigt.

2. Die Wirkungszeit des Stromes wurde nun bedeutend verlängert.

Ein Strom, 5 Amp., wurde in der Richtung vom Antimon zum Wismut $25^1/_2$ Stunden durch die Thermosäule geschickt. Nach dem Entwickeln zeigte die Platte nicht die geringste Spur von einzelnen schwarzen Punkten, dagegen aber eine starke Wirkung des Wismuts und eine schwächere des Antimons (vgl. Fig. 2, Nr. 1). Dabei ist es sehr auffällig, daß der rektanguläre Teil der empfindlichen Platte, die von der Säule bedeckt war, keine oder nur eine sehr schwache Einwirkung zeigte. Dieser Umstand schien mir anzudeuten, daß die Wirkung von einem Gase herrühre. Russell[1]), der vor allem die Wirkung verschiedener Stoffe auf die photographische Platte studiert hat, sieht ja die Ursache einer solchen Einwirkung in der Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd.

Derselbe Versuch wurde mit umgekehrter Stromrichtung ausgeführt und die Platte nach 26 Stunden 45 Min. Expositionszeit entwickelt. Die Wirkung der Strahlen war ein wenig schwächer als früher (vgl. Fig. 2, Nr. 2).

Es war nun die Frage zu beantworten, ob diese Wirkung der Metalle von den Wärmestrahlen oder von den im allgemeinen mehr chemisch wirksamen Strahlen herrühre. Daß die Wärmestrahlen hierbei nicht wirksam gewesen sind, war mir schon vorher sehr wahrscheinlich. Abney[2]) hat ja gezeigt, daß, während die kurzen Wellen reduzierend wirken, die langen Wellen oxydieren.

Es schien mir jedoch notwendig, diese Frage experimentell

1) J. Russell, Chem. News 77. p. 167—170. 1898; Proc. Roy. Soc. London 61. p. 424.

2) W. de W. Abney, Proc. Roy. Soc. 27. p. 291—292. 451—452. 1878; Phil. Mag. (5) 10. p. 200—208. 1880.

zu studieren. Darum habe ich erstens die orthochromatische Isolarplatte durch eine gewöhnliche, besonders gegen violette und ultraviolette Strahlen empfindliche Platte ersetzt.

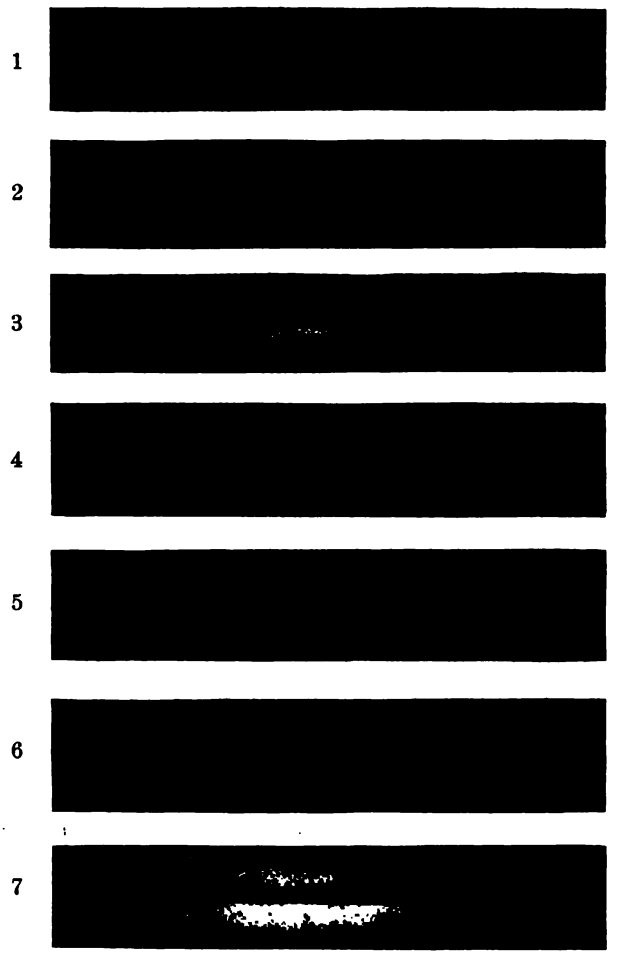


Fig. 2.

3. Der Versuch 2 wurde daher mit einer Imperialplatte wiederholt. Der Strom betrug nun wie bei allen diesen Versuchen 5 Amp., und die Wirkungszeit war 26 Stunden 20 Min.

Nach dem Entwickeln zeigte die Platte eine sehr starke Einwirkung der Strahlen (vgl. Fig. 2, Nr. 3).

Der Effekt scheint also viel mehr durch violette und ultraviolette als durch gelbe und grüne Strahlen hervorgerufen zu sein.

4. Derselbe Versuch wurde nochmals wiederholt, und die Expositionszeit belief sich auf 25 Stunden. Bei diesen Versuchen lag die Säule ca. 2 mm oberhalb der empfindlichen Platte, befand sich also an keiner Stelle mit derselben in Berührung.

Nach der Entwickelung fand ich einen dunklen, elliptischen Fleck an der Stelle der Wismutstange (vgl. Fig. 2, Nr. 4). Die Wirkung scheint sich also bei frei schwebender Säule gleichförmig in jeder Richtung zu verbreiten.

Nur die Abkühlung der unteren Fläche der Säule bei Berührung mit der Platte scheint den Umstand erklären zu können, daß die Stelle, wo die Thermosäule bei den früheren Versuchen lag, keine Beeinflussung zeigte.

Daß die Wärmestrahlen an und für sich nicht wirksam sind, das beweisen noch folgende Versuche.

Ein U-förmiges Zinkrohr (ca. 5 mm innerer Durchmesser) wurde in derselben Weise wie die Thermosäule so in einen Kasten aus verzinntem Eisenblech gebracht, daß die beiden Enden des Rohres durch die an den Deckel gelöteten Messingröhren herausragten. Die Mitte des Rohres, die unten plan geschliffen war, lag direkt auf der photographischen Platte. Warmes Wasser, das durch einen an der Wasserleitung angebrachten Erwärmungsapparat (Fletche, Russell & Co., L^{d}. Warrington) gegangen war, wurde nun 28 Stunden lang durch dieses Zinkrohr geleitet. Die Mitteltemperatur des Wassers war 42,7° C. Nach dem Entwickeln zeigte die Platte ein sehr deutliches dunkles Band an der Stelle, wo das Rohr bedeckt hatte (vgl. Fig. 2, Nr. 6).

Derselbe Versuch wurde nun wiederholt, aber anstatt des warmen Wassers ließ ich jetzt kaltes Wasser (ca. 7° C.) durch das Zinkrohr passieren. Die Wirkungszeit war jetzt gleichfalls 28 Stunden. Nach der Entwickelung der Platte fand ich keine Spur einer Beeinflussung in der Umgebung der Stelle, wo die Säule gelegen hatte.

Nun wurde das Zinkrohr mit einem U-förmigen Kupferrohr vertauscht und der Versuch mit warmem Wasser wiederholt. Die Mitteltemperatur des Wassers war hierbei 48° C. Nach der Entwickelung zeigte die Platte keine wahrnehmbare Beeinflussung.

Diese Versuche beweisen deutlich, daß die Wärmestrahlen an und für sich hierbei nicht wirksam gewesen sind, denn das warme Kupferrohr strahlt nicht weniger Wärme aus als das gleiche warme Zinkrohr. Man sieht dazu, daß die violette und ultraviolette Strahlung des Kupfers bei 48° C. noch so schwach ist, daß sie bei 28 stündiger Exposition keine merkbare Wirkung ausübt.

Es schien mir noch notwendig zu zeigen, daß diese Strahlung keine spezielle Wirkung des Stromes darstellt, sondern nur durch eine Erhöhung der Temperatur hervorgerufen ist. Darum habe ich mir ein Thermoelement von Kupfer und Zink machen lassen. Diese Thermosäule wurde in ganz ähnlicher Weise wie die Antimon–Wismutsäule in denselben Metallkasten eingeführt und auf die empfindliche Seite einer photographischen Platte gelegt. Ein Strom, 5 Amp., wurde dann $26^1/_2$ Stunden durch die Thermosäule geschickt. Derselbe Versuch wurde später mit umgekehrter Stromrichtung ausgeführt. Nach dem Entwickeln fand ich mit Ausnahme eines schwarzen Punktes keine Beeinflussung in der Umgebung der Stelle, wo die Säule gelegen hatte.

Wegen des großen elektrischen Leitungsvermögens des Zinks und Kupfers ist bei diesen Versuchen die Temperatur der Säule durch den Strom nicht merkbar gesteigert worden. Da derselbe Strom, 5 Amp., auch bei diesen Versuchen durchgegangen ist, so sieht man, daß diese Strahlung keine direkte Wirkung des Stromes ist.

Meine früheren Versuche ließen voraussehen, daß dieselbe Wirkung bei hinreichend langer Expositionszeit ohne elektrischen Strom hervorgerufen werden könne. Ich habe darum eine Isolarplatte sieben Tage lang der Wirkung derselben Thermosäule ausgesetzt, ohne irgend einen Strom durch die Säule zu leiten. Nach der Entwickelung zeigte die Platte keine wahrnehmbare Beeinflussung in der Umgebung der Stelle, wo die Säule gelegen hatte. Das beweist schon, daß die Tem-

peratursteigerung eine notwendige Bedingung für die schnelle Einwirkung der Säule auf die empfindliche Platte ist.

Bei Versuchen mit Zinn, Aluminium, Blei, Zink, Wismut, Kupfer und Eisen fand ich nach 21 tägiger Exposition auf der entwickelten Platte eine Beeinflussung nur in der Umgebung der Stelle, wo die Zinkscheibe gelegen hatte. Die Oberfläche des Metalles hat jedenfalls viel Einfluß auf diese Strahlung. Die beobachtete Wirkung beruht eigentlich nur auf der Differenz des Strahlungsvermögens des Metalles und des einschließenden Kastens.

Von zwei aus demselben Stück herausgeschnittenen Stahlplatten wurde die eine ganz weich gelassen, die andere dagegen glashart gehärtet. Photographische Platten wurden nachher 15 Tage lang der Einwirkung dieser Stahlplatten ausgesetzt. Nach dem Entwickeln zeigte die empfindliche Platte, worauf die gehärtete Stahlplatte gelegen hatte, eine schwache Spur von Einwirkung. Die weiche Stahlplatte hatte aber keine wahrnehmbaren Effekte hervorgebracht. Hierbei muß man jedoch beachten, daß die photographische Platte sowie die Stahlplatten in eine eiserne Kassette eingeführt waren. Es handelt sich also auch hier nur um eine Differentialwirkung der Stahlplatte und der eisernen Wand.

Nun hatte ich die schon früher erwähnte Frage zu entscheiden, ob diese Wirkung der Säule durch eine Gasbildung

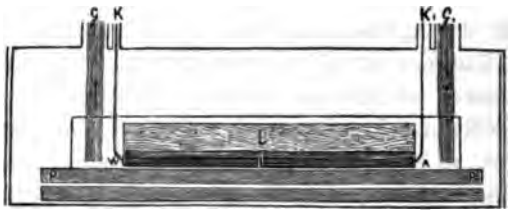


Fig. 8.

an der Oberfläche der Metalle oder durch eine Strahlung der Metalle hervorgerufen sei. Wenn diese Wirkung durch neugebildete Gase entsteht, so muß man durch einen die Thermosäule entlang gehenden Luftstrom diese Wirkung in der Richtung des Luftstromes verschieben können. Um diese Frage experimentell zu entscheiden, wurde die Säule mit einem Karton-

kasten ohne Boden bedeckt. Dieser Kasten war nicht höher als die Säule, und die unteren Ränder des Kastens lagen direkt auf der empfindlichen Platte.

An den beiden Enden des Kartonkastens waren Glasröhren G und G' angebracht. Die Röhre G stand mit einer Wasserstrahlluftpumpe in Verbindung, die die Thermosäule entlang einen Luftstrom erzeugte. Die Luft sollte eigentlich durch die Röhre G' eintreten, den Kartonkasten passieren und durch die Röhre G herausgehen. Die Ränder des Kartonkastens lagen jedoch nicht ganz luftdicht auf der empfindlichen Platte. Infolgedessen wurde der Luftstrom an der Oberfläche der Thermosäule desto schwächer, je weiter die betrachtete Stelle der Säule von dem Ende der saugenden Röhre G entfernt war. Die Wirkung der in einem solchen Luftstrom liegenden Säule kann man an der Fig. 2, Nr. 5 sehr deutlich erkennen. Da, wo der Luftstrom noch der Oberfläche der Säule gefolgt ist, läßt sich nur eine schwache Wirkung auf die empfindliche Platte konstatieren, in der Mitte der Säule aber ist diese Wirkung ganz ungeschwächt. Verfolgt man jedoch die Konturen der auf der empfindlichen Platte liegenden unteren Fläche der Säule, so bemerkt man sehr deutlich, daß der Luftstrom nur die Intensität der Wirkung beeinflußt, aber keine Verschiebung der Wirkung in der Richtung des Luftstromes hervorgerufen hat. Man findet also, daß es sich hier nicht um eine chemische Wirkung eines an der Oberfläche der Metalle erzeugten Gases handeln kann. Der Luftstrom hat nur die Temperatur des Wismutendes W der Säule erniedrigt und dadurch die Intensität der Wirkung an dieser Stelle beeinträchtigt.

Bei Betrachtung meiner photographischen Platten schien es mir nicht ausgeschlossen, daß die Luft einen großen Teil der beobachteten Strahlen absorbiert haben könne. Ich habe darum dieselben Versuche in verdünnter Luft wiederholt. In einem Kasten aus dickem Eisenblech wurden wie früher zuerst eine Glasscheibe und darauf eine photographische Platte mit der empfindlichen Seite nach oben eingelegt. Auf diese photographische Platte wurde wieder dieselbe Antimon–Wismut-Thermosäule gelegt und der Kasten mittels einer starken Eisenplatte und zwischengelegter Gummipackung geschlossen. Dieser

Kasten, durch den die Kupferdrähte der Säule luftdicht herausgeleitet waren, stand mit einer Wasserstrahlluftpumpe in Verbindung. Ein Strom, 5 Amp., wurde in der Richtung vom Antimon zum Wismut 26 Stunden 20 Min. durch die Thermosäule geschickt. Gleichzeitig wirkte die Wasserstrahlluftpumpe. Da es mir nicht gelang, den Kasten ganz luftdicht zuzumachen, konnte ich zwar den Luftdruck nicht unter 160 mm herabbringen. Die entwickelte Platte zeigt ein ganz gleich starkes Bild wie das bei atmosphärischem Drucke erhaltene. Eine Wirkung des Luftstromes sieht man auch hier. Vgl. Fig. 2, Nr. 7.

Man sieht also, daß der Luftdruck keinen Einfluß auf diese Strahlung ausübt.

Schließlich habe ich einige Versuche über die Wirkung geladener Körper auf die photographische Platte angestellt.

Eine Zinkelektrode, die mit dem negativen Pole einer trockenen Hochspannbatterie, 2500 Volt (Günther & Tegetmeyer) verbunden war, wurde in den früher gebrauchten Metallkasten eingeführt und über eine Imperialplatte gelegt. Nach einer Exposition von 66 Stunden 10 Min. wurde die empfindliche Platte entwickelt. Auf der so erhaltenen Platte sieht man sehr schwach ausgebildet die Konturen der Elektrode.

Derselbe Versuch wurde wiederholt, aber die Elektrode wurde nun mit dem positiven Pole der elektrischen Lichtleitung, 110 Volt, verbunden. Die Konturen der Elektrode traten nun nach der Entwickelung sehr deutlich hervor. Die Expositionszeit war hierbei 69 Stunden 10 Min.

Derselbe Versuch wurde nochmals wiederholt. Nur wurde die Elektrode nun mit dem negativen Pole der Lichtleitung verbunden, und die Expositionszeit war 71 Stunden 30 Min. Die entwickelte Platte war ganz gleich der bei vorigem Versuche erhaltenen.

Die Beeinflussung der empfindlichen Platte scheint bei diesen Versuchen unabhängig davon zu sein, ob die Elektrode mit dem positiven oder negativen Pole einer Stromquelle verbunden ist. Man sieht auch, daß die große Spannung der Hochspannbatterie weniger Einfluß ausübte als die viel kleinere Spannung der elektrischen Lichtleitung. Die Einwirkung scheint also weniger von der Spannung selbst, als von einer durch

irgend einen Zerstreuungsstrom erzeugte Erwärmung der Oberfläche der Elektrode hervorgebracht zu sein.

Ich habe bis jetzt keine Gelegenheit gehabt, mit Radium bei verschiedenen Temperaturen zu experimentieren. Es ist mir auch nicht gelungen, ein passendes Wismutrohr herzustellen. Die bis jetzt erhaltenen Resultate deuten jedoch an, daß die Wirkung verschiedener Stoffe bei derselben Temperatur sehr verschieden sein kann. Die Versuche zeigen ferner, daß diese Wirkung nicht von einer schwachen chemischen Aktivität der Wärmestrahlen, sondern von wirklich vorhandenen violetten oder ultravioletten Strahlen herrührt.

Es scheint mir hierdurch bewiesen zu sein, daß alle Metalle schon bei gewöhnlichen Temperaturen sogar violette und ultraviolette Strahlen aussenden, obgleich diese Strahlen noch zu schwach sind, um mit unseren Augen empfunden werden zu können. Bei Steigerung der Temperatur wird diese Strahlung immer intensiver, bis bei Weißglut auch unsere Augen davon affiziert werden. Diese Strahlung wird möglicherweise durch gewisse chemische Prozesse an der Oberfläche des Metalles erzeugt, aber die Wirkung auf die empfindliche Platte scheint von der Oberfläche und nicht von hierbei entstandenen Emanationen auszugehen.

Bei diesen Versuchen habe ich ein Thermoelement gebraucht, um auch die Wirkung an der Verbindungsstelle zweier Metalle studieren zu können. Das erhaltene Resultat zeigt nun, daß die Berührungsstelle der Metalle in bezug auf die Energieausstrahlung keine merkbare Rolle spielt. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß die Ursache der Thermoströme nicht in dieser Berührungsstelle, sondern in den Eigenschaften der beiden zusammengelöteten Metalle gesucht werden muß.

W. Thomson hat ja schon auf theoretischem Wege gezeigt, daß bei den Peltierschen Erscheinungen Kräfte vorkommen müssen, die Funktionen der entsprechenden Temperaturen sind, und deren Form von der Beschaffenheit der Metalle abhängt, welche das Thermoelement bilden.

Die Erfahrung lehrt dazu, daß z. B. zwei Kupferdrähte, wenn auch chemisch ganz gleich, doch physikalisch so voneinander verschieden sein können, daß, wenn sie einen Kreis bilden, schon Thermoströme auftreten können.

Wir haben es also bei jeder Thermosäule mit einer Energieausstrahlung zu tun, die bei dem einen Metalle bei gewöhnlichen Temperaturen größer ist als bei dem anderen. Wahrscheinlich wird sich diese Verschiedenheit der ausgestrahlten Energiemengen bei einer anderen Temperatur ausgleichen, ja sogar bei noch größerer Veränderung der Temperatur in umgekehrter Weise entstehen können.

Hierdurch könnte man vielleicht die Inversion der Thermosäulen bei höheren Temperaturen erklären.

Wahrscheinlich senden, wie schon erwähnt, fast alle Körper bei gewöhnlichen Temperaturen auch violette und ultraviolette Strahlen aus. Die ionisierende Wirkung dieser Strahlen spielt vielleicht eine ungeahnte Rolle in der Natur.

Es liegt auch nahe, anzunehmen, daß Tiere, die im Dunkeln sehen, speziell für diese Strahlen empfindliche Augen haben.

Helsingfors, Universität, den 2. Juni 1905.

(Eingegangen 9. Juni 1905.)

7. *Untersuchungen über ultraviolette Fluoreszenz durch Röntgen- und Kathodenstrahlen; von Paul Schuhknecht.*

(Auszug aus der gleichnamigen Inaugural-Dissertation des Verfassers, Physikalisches Institut, Leipzig 1904/5.)

Die Arbeit bezweckte, ultraviolettes Fluoreszenzlicht von möglichst kurzer Wellenlänge aufzufinden. Die Idee derselben stammt von Hrn. Prof. O. Wiener. Auf Grund des Stokesschen Gesetzes und unter der Annahme, daß der Zusammenhang zwischen erregender Strahlung und Fluoreszenz auch hier derselbe sei wie bei gewöhnlichem Lichte, wurde vermutet, daß die durch Röntgenstrahlen hervorgerufene Fluoreszenz sehr kurze Wellenlängen enthalten könne, unter Umständen jene, die unserer Kenntnis in dem Gebiete zwischen Röntgenlicht und kurzwelligstem ultraviolettem Licht noch immer ermangeln. Die Arbeit, die ohne Ausschluß der Luft vorgenommen werden mußte (ein Vakuumspektrograph stand mir nicht zur Verfügung), konnte und sollte nur eine erste Entscheidung der Frage versuchen und erörtern, ob es wahrscheinlich sei, daß eine solche Strahlungsart bei den erwähnten Vorgängen im Spiele sei. Daß die Arbeit in Luft überhaupt vorgenommen wurde, hat seinen Grund in der nicht unberechtigten Annahme, daß die Luft nur ein Absorptionsband unbekannter Breite für kleine Wellenlängen besitze und für kürzeste Wellen wieder durchlässig sei. Diese Annahme wird u. a. auch von Winkelmann und Straubel gemacht.[1])

Den Ausgangspunkt zu der vorliegenden Arbeit gab die im Jahre 1896 erschienene Abhandlung von A. Winkelmann und R. Straubel, betitelt: „Über einige Eigenschaften der Röntgenschen X-Strahlen".[2]) Die Herren Verfasser unter-

1) A. Winkelmann u. R. Straubel, Wied. Ann. 59. p. 345 Anm. 1896.

2) l. c. p. 336—339. 1896.

suchen die beim Flußspat erregte Fluoreszenz auch sprektral und finden ein kontinuierliches Band mit allmählich verlaufenden Enden von $\lambda = 396 - 233\ \mu\mu$ und mit einem Maximum bei $\lambda = 280\ \mu\mu$.[1]) Bei einem in anderer Weise ausgeführten Versuche bestimmte sich die Wellenlänge im Mittel zu 274 $\mu\mu$. Von weiteren Messungen sehen die Verfasser auf Grund der geringen Intensität der Fluoreszenz bei den übrigen Körpern ab.

Diese Arbeit ist meines Wissens die einzige, die sich bisher mit derartigen messenden Untersuchungen beschäftigte. Eine gegen Abschluß meiner Untersuchungen veröffentlichte Dissertation von Hrn. W. Radeboldt, Rostock 1903, werde ich später erörtern. In Betracht kamen noch die Arbeiten von W. Arnold „Über Lumineszenz“[2]) und J. Precht „Untersuchungen über Kathoden- und Röntgenstrahlen“[3]), sowie Arbeiten über Fluoreszenz im allgemeinen.

Auch ich mußte sehr bald erfahren, daß den Untersuchungen mit Röntgenstrahlen die geringe Intensität des erregten Lichtes im Wege stand. Ich bin dann dazu übergegangen, die Fluoreszenz unmittelbar durch Kathodenstrahlen hervorzurufen, womit freilich unvermeidbar auch die auf den Substanzen selbst erzeugten Röntgenstrahlen zur Wirkung gelangen. Doch kam diese also weniger streng definierte Art der Erregung insofern nicht in Betracht, als ich mein Augenmerk in erster Linie auf Erzeugung von kurzwelliger Fluoreszenz richtete. Die Substanzen wurden in das Entladungsrohr eingeschlossen und darin bestrahlt. Es stellte sich übrigens heraus, daß das auf beide Arten hervorgerufene Fluoreszenzlicht im wesentlichen dasselbe spektrale Gebiet umfaßte.

Vorversuche.

In Anlehnung an die zitierten Arbeiten wurden zuerst orientierende Versuche angestellt, welche die Gleichheit oder

1) Aus diesen Beobachtungen läßt sich die Berechtigung der in Satz 3 aufgestellten Vermutung auch ohne eine bestimmte Hypothese über die Natur der Röntgenstrahlen begründen.

2) W. Arnold, Wied. Ann. **61.** p. 321. 1897.

3) J. Precht, Wied. Ann. **61.** p. 330 (ab p. 344). 1897.

Verschiedenheit der Arbeitsbedingungen und eine erste Beantwortung der Frage ergeben sollten, ob Licht wesentlich anderen Charakters als das gewöhnliche in Frage komme. Über einer Röhre mittlerer Strahlungshärte mit Antikathode war ein Tisch aus gespanntem schwarzem Papier angeordnet, auf dem die Kristalle okular beobachtet und in einem lichtdichten Plattenkasten photographisch untersucht werden konnten, indem man sie auf die Schicht einer photographischen Platte legte und erregte; durch Einschalten verschiedener Substanzen zwischen Kristall und Platte wurde deren Absorption untersucht. Die Ergebnisse bestätigten im ganzen die bisherigen Angaben. Bezüglich der Absorption verhielt sich die Strahlung wie ultraviolettes Licht verschiedener Wellenlänge. Insbesondere zeigten sich dünnste Metallfolien und schwarzes Papier undurchlässig.

Auswahl des Untersuchungsmateriales.

Zum Zwecke der Auswahl von für die Untersuchung geeigneten Körpern wurde eine große Anzahl Mineralien, Chemikalien, sowie feste Lösungen okular und photographisch untersucht. Bei schwachem sichtbarem Leuchten und gleichzeitiger starker photographischer Wirkung wurde auf kurzwellige Fluoreszenz geschlossen. Als anwendbar für spektrale Messungen waren nur photographisch stark wirksame Stoffe zu erachten.

Eine ausgeprägte Gesetzmäßigkeit in der Abhängigkeit des Fluoreszenzlichtes von der chemischen Natur konnte nicht aufgefunden werden, doch scheint sich die Regel von E. Wiedemann und G. C. Schmidt[1]) zu bestätigen, wonach die Fluoreszenzfarbe wesentlich eine Funktion des betreffenden Metalles ist und das Säureradikal nur die Intensität des Leuchtens beeinflußt. Besonders interessant waren die Ba- und Pb-Verbindungen, die sämtlich photographisch wirkten, obgleich ein sichtbares Leuchten oft nicht erkennbar war. Eine Gruppe aber, in der das durchgängig der Fall war — und die ganz besonderes Interesse hätte erwecken müssen — wurde nicht gefunden. Sichtbares Leuchten und photographische Wirkung gingen meist parallel.

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **56**. p. 205. 1895; vgl. dazu die neuesten Arbeiten von P. Lenard.

Die folgenden Tabellen stellen die hellstleuchtenden[1]) Stoffe der untersuchten Chemikaliengruppen zusammen, ferner die Ba- und die Pb-Verbindungen. An vierter Stelle folgt eine Tabelle der aus verschiedenen Gründen interessantesten Körper.

Tabelle 1.

Chemische Verbindungen	Sichtbare Fluoreszenz	Photographische Wirkung
CaO (aus Marmor) . . .	sehr hell (rötlich)	schwach
Kadmiumjodid	sehr hell (grünlich)	mäßig schwach
Quecksilberchlorür . . .	sehr hell (rötlich)	schwach
Baryumfluorid	schwach	sehr stark
Bleisulfat	„	ziemlich stark
Thalliumchlorid	„	schwach
Anthracen	mäßig schwach	—
Zinnoxyd	sehr schwach	schwach
Ammoniumbromat . . .	„ „	spurenweise
Kupfercyanür	„ „	„
Lithiumchlorid	„ „	sehr schwache Spur
Natriumchlorid	„ „	—
Kaliumchlorid	„ „	—
Jodsilber	— (Spur?)	schwach
Zinkkarbonat	— (Spur?)	spurenweise
Aluminiumchlorid . . .	—	—

Tabelle 2 (Pb).

Bleiverbindungen	Sichtbare Fluoreszenz	Photographische Wirkung
Bleisulfat	schwach	ziemlich stark
Bleijodid	spurenweise	mäßig schwach
Bleisulfid	—	sehr schwach
Bleichromat	—	„ „
Bleikarbonat	—	„ „
Bleinitrat	—	spurenweise
Bleiacetat	—	„
Ameisensaures Bleioxyd .	spurenweise	„
Bleifluorid	schwach	schwach

1) sc. unter den beobachteten.

Tabelle 3 (Ba).

Baryumverbindungen	Sichtbare Fluoreszenz	Photogr. Wirkung
Unterschwefligsaures Ba .	—	undeutlich
Baryumnitrat	—	äußerst schwache Spur
Baryumoxyd	—	„ „ „
Ameisensaures Baryum . .	—	sehr schwach
Baryumchlorid	—	„ „
Baryumoxydhydrat . . .	—	schwach
Baryumsulfat	sehr schwach	„
Baryumkarbonat	—	„
Baryum bromatum . . .	—	„
Baryumfluorid	schwach	sehr stark
Baryumplatincyanür . . .	sehr stark gelbgrün	sehr schwach
Baryumsulfid (Merck, Darmst.)	sehr schwach	schwach

Tabelle 4.

Name des Stoffs	Sichtb. Fluoreszenz	Photogr. Wirkung
ZnS (v. Buchler, Braunschw.) Nr. I	sehr stark blaugrün	stark
ZnS (v. Dr. Dahms) [1]) Nr. II . .	„ „ gelblichgrün	schwach
ZnS (v. Ducretet, Paris) Nr. III .	„ „ „	—
Platinkaliumcyanür	„ „ bläulich	stark
$aCl_2 + MnCl_2$ (feste Lösung) . .	„ „ gelblich	—
Calciumoxyd (aus Marmor) . . .	„ „ rötlich	schwach
Urannitrat	„ „ gelbgrün	—
Natürl. $CaFl_2$ (Kristalle)	stark (violett)	sehr stark
Scheelit	„ (hellblau)	„ „
Ophthyophthalm	„ „	mäßig schwach
Anthracen	mäßig schwach	—
Cadmiumjodid	stark (grünlich)	mäßig schwach
Quecksilberchlorür	„ (rötlich)	schwach
Baryumfluorid (pur.)	schwach	sehr stark
Zirkon (Miask)	„	mäßig stark
Bleisulfat	„	„ „
Talmainsche Leuchtfarbe (Dr. Dahms) [2])	„	schwach
Talmainsche Leuchtfarbe (Merck)	mäßig stark	stark
Cölestin	—	spurenweise
Schwerspat	spurenweise	sehr schwache Spur
Baryt	schwach	sehr schwach
Diamant (Pulver)	—	—

1) Vgl. Dr. Dahms, Habilitationsschrift p. 25 u. 26. Leipzig 1903.
2) l. c. p. 17.

Spektrographische Untersuchung der durch Röntgenstrahlen erregten Fluoreszenz.

Den für die Aufnahme konstruierten Apparat zeigt Fig. 1 im Grundriß. Das ihn tragende Gestell hat drehbare Arme. Durch einen doppelten Schlitten ist K längs des Armes und senkrecht dazu verstellbar. Der Hinterrahmen R mit der Kassette ist vertikal verschiebbar und läßt sich in jeder Lage mittels Schraube festhalten. Es wird so die Platte gegen das Spektrum verschoben. Auf einer Platte lassen sich bis 10 Aufnahmen von 3 mm Breite machen. Die Plattengröße ist 6×24 cm. Die Optik, von Hrn. Dr. V. Schumann gütigst zur Verfügung gestellt, besteht aus Quarz (Linsenfokus = 32 cm). Das Prisma ist so angeordnet, daß ein Minimum der Ablenkung für $\lambda = 214\ \mu\mu$ stattfindet (eine Linie des Zn-Funkenspektrums, die durch Fluoreszenz auf der Mattscheibe deutlich sichtbar wird). Die Spaltbreite betrug der Lichtschwäche wegen meist 2 mm. Die Platte war gegen die Kameraachse um 27° geneigt, natürlich so, daß das für die ultraviolette Seite bestimmte Ende dem Objektiv näher lag.[1])

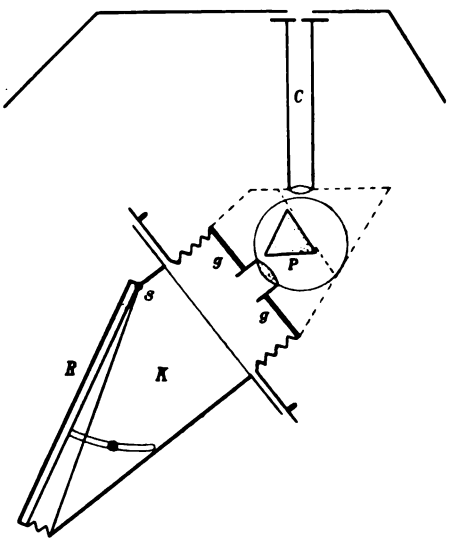


Fig. 1.

Zur Abblendung alles fremden Lichtes wurde der Raum zwischen Kollimatorlinse und Kameraobjektiv in schwarzen

1) Hr. W. Radebaldt (Dissert. Rostock 1903) neigt die Platte um 7° im entgegengesetzten Sinne. Bei seinen Versuchen mußte das fragliche kurzwellige Licht durch schräge Inzidenz sehr geschwächt sein, konnte unter Umständen sogar parallel mit der Platte an dieser vorbeigehen. Es hat also nichts Befremdendes, daß die von A. Winkelmann und R. Straubel gefundenen Resultate nicht auch bestätigt werden konnten. Bei meinen Aufnahmen sind gerade die betreffenden Partien zuweilen bis zur Undurchsichtigkeit geschwärzt worden.

Karton eingebaut. Die Substanzen wurden vor den Spalt gekittet und durchstrahlt, oder vor demselben aufgestellt und beleuchtet. Pulver wurden in einem kleinen Quarzbodengefäß ausgebreitet, durch aufgedrückten Karton festgehalten und vor den Spalt gebracht. Das grüne Röhrenlicht war auf geeignete Weise abgeschirmt; ebenso war die Röntgenstrahlung durch Bleischirme vom Apparat abgehalten.

Zum Zwecke der Ausmessung wurde neben jedes Fluoreszenzspektrum auf beide Seiten ein Cd- oder Zn-Funkenspektrum aufgenommen. Die Spaltbreite betrug bei diesen Aufnahmen 0,04 mm. Sie zeigten durchgängig eine gute Schärfe der Linien. Eine Anzahl Linien von bekannter Wellenlänge diente als Marken.[1]) Die weitere Einteilung des Raumes geschah durch Interpolation unter Berücksichtigung der verschiedenen Dispersion.

Die photographischen Fluoreszenzspektren erscheinen stets als ein kontinuierliches Band, das nach beiden Seiten an Intensität allmählich abnimmt, bald langsamer, bald schneller. Das Maximum der Wirkungsstärke ist kein absolut scharf hervortretendes Gebiet.

Tab. 5 vereinigt die erlangten Resultate.

Tabelle 5.

Name des Körpers	Grenzen der Spektren in $\mu\mu$ Wellenlänge	Maximum der Intensität	Belichtungszeit
Flußspat	364—240	284	$^1/_2$ Std.
Flußspat	390—231	284	1 „
Flußspat mit Eisenspat	390—231	280	$3^1/_4$ „
Scheelit	480—375	433	5 „
ZnS (Nr. 1)	509—412	450	40 Min.
Ichthyophthalm	500—399	454	$5^1/_2$ Std.
Platinkaliumcyanür	490—412	450	$1^1/_2$ „
Baryumplatincyanür	509—442	480	3 „
Calciumplatincyanür	509—455	480	4 „
Uran-Ammonium-Fluorid	440—380	410	8 „
Urankaliumnitrat	Spur bei 415	—	4 „
$PbSO_4$	—	—	3 „
Zirkon (Miask)	—	—	5 „
Röntgenröhre ohne schwarzen Schirm	509—300	375	15 Min.

1) Ich verdanke auch diese Angaben der Güte des Hrn. Dr. V. Schumann.

Untersuchungen, bei denen die Fluoreszenz durch Kathodenstrahlen erregt war.

Das Entladungsrohr wird durch Fig. 2 im Durchschnitt dargestellt ($^1/_3$ nat. Größe). Die Anode *A'* konnte bei dem angewandten hohen Vakuum wegen des Überschlagens nach *O* nicht benutzt werden und wurde, da auch sonst keine Vorteile erkennbar waren, später weggelassen. Der Helm *O* wurde auf ca. 15 cm erhöht, um das Durchschlagen der Röhre in der Nähe der Anode *A* zu vermeiden. Diese ist ein Hohlzylinder mit schrägem Boden und Fenster an der vorderen Wandseite. Alle Metallteile im Rohr sind aus Aluminium hergestellt ohne Anwendung von Lötmetall. *Q* ist ein Quarzfenster. Der Schliff *s* ist leicht gefettet, aber nicht bis zum oberen Rande. Die Substanzen wurden, wenn pulverförmig, in flach ausgedrehte Metallteller *T* mit Vorstößen am Tellerboden eingepreßt; wenn in Stücken, mit Drähten eingehängt.

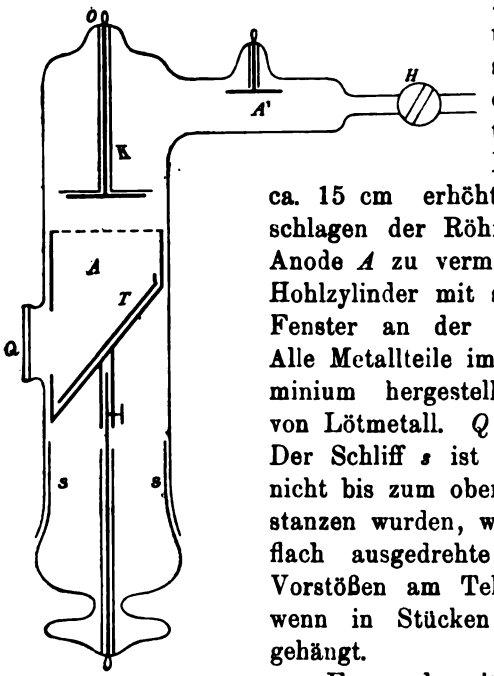


Fig. 2.

Es wurde mit Röntgenvakuum gearbeitet. Bei weniger gutem Vakuum traten sofort Luftbanden auf, welche die Aufnahmen fast immer völlig unbrauchbar machten. Erst nach mehreren (meist 5—8) Tagen konnte ein genügendes Vakuum erzielt werden.

Durch die Form der Anode sowie durch Kartonschirme war fremdes Licht gut abgehalten.

Die Auswahl der Stoffe erfolgte nach mehreren Gesichtspunkten. Tab. 6 vereinigt die Resultate.

Tabelle 6.[1])

des Stoffes	Sichtbares Licht	Grenzen der Spektr. in $\mu\mu$ Wellenl.	Intens.-Max.	Belichtungszeit
luorid . .	violett	450—216	321	4 Min.
(Pulver) .	„	450—227	284	8 „
(Kristalle)	„	384—231	280	10 „
n. Eisenspat	„	461—225	280	4 Std.
Spalt 1 mm	„	442—227	280	2 „
von Ceylon	schwach violett	ca.	nicht	35 Min.
und Miask	stark goldgelb	480—220	erkennbar	
stall . . .	lachsfarben	480—346	400	30 „
. . . .	intensiv himmelblau	480—330	403	26 „
euchtf. . .	violett	509—342	442 u. 386	1 „
hthalm . .	hellblau	(470—372)	(412)	12 „
(faserig,				
a) . . .	rötlichweiß	480—346	400	30 „
at . . .	heliotrop	399—263	310	30 „
. . . . .	blau-violett	480—280	390	8 „
. . . . .	blau	490—375 (—270?)	428	10 „
$ZnSO_4$.	schwach hellviolett	480—290	399	20 „
$MnSO_4$.	prachtv. rubinrot	(490—360)	(416)	10 „
. . . . .	weißlich violett	(442—300)	(360)	30 „
d	grün	(509—412)	(450)	4 „
nsulfid . .	schwach	(470—229)	(300)	8 „
lit . . .	—	(450—386)	(412)	10 „
. . . . .	gelblich weiß	(400—286)	(325)	22 „
$NiSO_4$.	schwach	(520—302)	—	20 „
$CdSO_4$.	schwach	—	—	4 „
$MnCl_2$ . .	intensiv goldgelb	—	—	8 „
. . . . .	schwach	—	—	12 „
$MnSO_4$.	rot	—	—	25 „

anpecherz (Freiberg) ließ kein genügend hohes Vakuum n. Ein Radiumpräparat von 20 mg, in seiner Fassung bblendung des sichtbaren Fluoreszenzlichtes 120 Std. r den Spalt gekittet, gab ein Spektrum zwischen 67 $\mu\mu$ mit Maxima bei 420 und 330 $\mu\mu$.

Die in Klammern eingeschlossenen Angaben sind infolge Anm von Luftbanden etwas unsicher.

Aufnahmen ohne Linsen.

Der Apparat wurde, wie Fig. 3 angibt, verändert. *S* und *s* sind Bleischirme mit 1 mm breiten Spalten; *k* ist eine weitere Kartonblende. Die Aufnahmen sollten entscheiden, ob bei der bisherigen Anordnung weit nach außen gelegene Teile des Spektrums könnten übersehen worden sein. Von mehreren Aufnahmen waren nur zwei mit Flußspat brauchbar. (20 Stunden Exposition.) Sie bestätigten das früher Gefundene, ohne etwas Neues zu erbringen. Der Versuch, von Metallplatten reflektiertes Röntgenlicht zu photographieren, scheiterte.

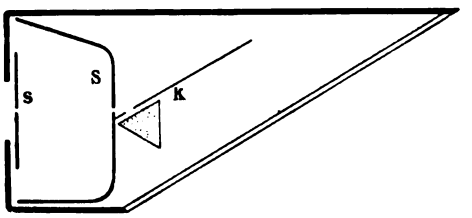


Fig. 3.

Zusammenfassung.

Eine neue Strahlungsart konnte nicht gefunden werden. Es hat sich aber immerhin ergeben, daß eine ganze Reihe von Körpern mit einem Lichte zu fluoreszieren vermag, das weit im Ultravioletten liegt. Am weitesten reichte in dieser Beziehung das Baryumfluorid (bis 216 $\mu\mu$). Es folgen Zirkon (bis 220 $\mu\mu$), Fluorit (bis 225 $\mu\mu$), Baryt (bis 246 $\mu\mu$) etc. Zu beachten ist dabei, daß die Grenze keine vollkommen scharfe ist.

Der Schluß auf das Nichtvorhandensein einer kurzwelligeren Strahlung kann von hier aus nicht mit Sicherheit gemacht werden, weil die gegebenen Versuchsbedingungen nicht allseitig genug und nicht frei von störenden Einflüssen (Luft) sein konnten. Auffallend ist immerhin, daß sich die Spektren nicht bis zum äußersten Ende erstreckten, das auf der Platte noch erscheinen konnte. Die darauf bezüglichen Erörterungen sollen hier nicht dargestellt werden.

Beiläufige Beobachtungen.

Hier sei nur eines erwähnt.

Nachfarben wurden sowohl unter Kathoden- als auch unter Röntgenstrahlen beobachtet und auf ihre Eigenschaften soweit

möglich untersucht. Neu ist, daß Nachfarben unter Röntgenlicht auch bei gelben Flußspaten auftreten. Besonders die helleren honig- bis wachsfarbenen Kristalle zeigten die intensiv blaue Verfärbung sehr schön. Sie erstreckt sich auch auf das Kristallinnere und ist licht- und wärmeempfindlich. Sie ist sicher verschieden von der unter Kathodenstrahlen entstandenen Nachfarbe, die auch an allen Stücken in gleicher Weise auftritt.

Auch an dieser Stelle sei mir gestattet, Hrn. Prof. Dr. O. Wiener und Hrn. Privatdozent Dr. A. Dahms für die reichliche Förderung und Unterstützung, sowie den Herren Geheimrat Prof. Dr. Zirkel und Dr. V. Schumann für gütige Überlassung von Arbeitsmaterialien meinen innigsten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 20. Juni 1905.)

8. *Die Gleichgewichtsform fester und flüssiger Kristalle; von O. Lehmann.*

Unter der Kristallform eines Stoffs versteht man gewöhnlich die Form, in welcher er zufällig z. B. bei der Ausscheidung aus einer Lösung oder Schmelze angetroffen wurde. Je nach den Umständen setzt sich diese Form aus mehr oder minder zahlreichen ebenen Flächen zusammen, welche alle demselben System angehören. Während also dieses *System* (einschließlich des speziellen Achsenverhältnisses und der Achsenschiefe) zu den Konstanten der Substanz gerechnet werden muß, erscheint der *Habitus* der Kristalle, d. h. die Gesamtheit der auftretenden Flächen als etwas Wechselndes, Zufälliges, auch dann, wenn man darunter nicht die zufällig aufgefundene Form versteht, welche sich unter *wechselnden* Bedingungen in längerer Zeit gebildet hat, oder gar eine schematische Kombination solcher Formen, sondern diejenige, bei welcher die Substanz mit ihrer gesättigten Lösung im Gleichgewicht ist. Diese Form möge als *Gleichgewichtsform* bezeichnet werden. Sie ist nach der üblichen Vorstellung das Produkt zweier entgegengesetzter Wirkungen, der Lösungstension, welche den Kristall zu verkleinern strebt und des osmotischen Druckes in Verbindung mit der Adsorptionskraft, welche das Wachstum veranlassen. Sowohl die Lösungstension wie die Adsorptionskraft sind von der Richtung abhängig, wie eben aus der polyedrischen Form der Kristalle erschlossen zu werden pflegt. Trifft dies zu, so wird man erwarten können, daß die Gleichgewichtsform jene Abhängigkeit besonders deutlich zum Ausdruck bringen wird.[1])

Bringt man z. B. einen kugelförmig geschliffenen Kristall in *gesättigte* Lösung, so sollte man erwarten, daß kein Gleichgewicht besteht, weil die Kugel nicht Gleichgewichtsform ist; vielmehr der Kristall an einzelnen Stellen wachsen, an anderen

1) Nach der unbewiesenen Auffassung von Curie müßte sie diejenige Form sein, für welche die Oberflächenenergie mit Rücksicht auf lokale Verschiedenheiten der Oberflächenspannung ein Minimum ist.

sich auflösen wird, bis die normale polyedrische Gleichgewichtsform erreicht ist. Die polyedrische Gestalt der Gleichgewichtsform erscheint hiernach als eine Folge der *Abhängigkeit der Löslichkeit von der Richtung.*[1]) Den Ecken müßte die *geringste* Löslichkeit zukommen, was auch übereinstimmt mit der Tatsache, daß bei der *Ergänzung* eines kugelförmigen Kristalls in *über*sättigter Lösung die Wachstumsgeschwindigkeit an diesen Stellen am größten ist.

Der Gleichgewichtszustand verlangt nun aber Gleichheit zwischen Wachstums- und Lösungsgeschwindigkeit, den Ecken müßte also gleichzeitig die *größte* Löslichkeit zukommen, was mit obigem unvereinbar, also unmöglich ist, obschon Beobachtungen über die Bildung der Lösungsformen kugelförmiger Kristalle in *unter*sättigter Lösung dafür zu sprechen scheinen.

Analoges gilt für einen durch Erstarrung eines Schmelzflusses, sowie für einen durch Sublimation sich bildenden Kristall. Richtiger scheint also zu sagen: „Löslichkeit, Schmelztemperatur und Dampftension gehören nicht zu den *vektoriellen*, sondern zu den *skalaren* Eigenschaften der Kristalle.“[2])

Tatsächlich ist auch, worauf ich bereits mehrfach hingewiesen habe[3]), in gerade *gesättigter* Lösung gar nichts von Löslichkeitsverschiedenheiten an verschiedenen Stellen der Ober-

---

1) J. Groth, Physikalische Kristallographie, 4. Aufl. Leipzig, W. Engelmann, 1905. p. 258; W. Nernst, Theoret. Chemie, 4. Aufl. Stuttgart, F. Encke, 1903. p. 88.

2) Hierin liegt auch der Grund, weshalb bei thermodynamischen Betrachtungen, z. B. bei Konstruktion der Umwandlungskurven zur Darstellung der Phasenlehre, kurz von *der* Löslichkeit, *der* Schmelztemperatur, *der* Dampftension eines Körpers gesprochen werden kann. Anderenfalls müßte die Abhängigkeit von der Richtung in Betracht gezogen werden, insofern sich die Betrachtungen auf Kristalle beschränken müssen, denn *amorphe* Körper besitzen keine reversible Löslichkeit. Ferner liegt hierin der Grund, weshalb der Chemiker ein *Aggregat von Kristallen* als *einen* Körper betrachten kann, da die für ihn wichtigen Eigenschaften eines solchen Aggregats übereinstimmen mit denjenigen eines einzelnen Kristalles. Der Physiker, welcher auch die vektoriellen Eigenschaften berücksichtigen muß, kann nur ein einzelnes *Kristallindividuum* als *einen* Körper bezeichnen. Hierauf beruhen z. B. die Mißverständnisse bezüglich der Trübung flüssiger Kristalle (Tammann). Ein einzelner Kristall ist nicht trübe, wohl aber ein (chemisch einheitliches) Aggregat.

3) O. Lehmann, Flüssige Kristalle, Leipzig 1904. p. 164 u. 210.

fläche eines beliebig zugeschliffenen oder deformierten Kristalles zu bemerken. Schon a priori erscheinen solche ausgeschlossen, da man einen derart verstümmelten Kristall als ein Aggregat sehr kleiner normaler Kryställchen auffassen kann, deren jedes mit der Lösung sich im Gleichgewicht befindet und weil das bestehende Gleichgewicht nicht dadurch gestört werden kann, daß man die Kriställchen in Berührung bringt.[1])

Immerhin könnte man doch die Idee einer Abhängigkeit der Löslichkeit von der Richtung aufrecht erhalten, indem man annimmt, daß sich die „Gleichgewichtsform" auch bei einem verstümmelten Kristall in gesättigter Lösung momentan ausbildet in Form einer mikroskopischen oder ultramikroskopischen Treppenbildung an der Oberfläche, wodurch die Löslichkeitsunterschiede sofort beseitigt werden. Faßt man aber den Kristall, wie es aus guten Gründen allgemein geschieht, als Molekularaggregat auf, so verliert die Annahme einer derart feinen Stufenbildung jeden Sinn, man wird zugeben müssen, daß irgend eine bestimmte Gleichgewichtsform im obigen Sinne nicht existiert und die Annahme einer Abhängigkeit der Löslichkeit von der Richtung unzulässig ist.

Vollkommen *flüssige* Kristalle, d. h. solche, deren Elastizitätsgrenze Null ist, werden schon bei geringster Größe der Oberflächenspannung durch diese zu vollkommenen Kugeln deformiert. Insofern die *Anordnung der Moleküle* (und demgemäß die Reibung etc.) an verschiedenen Stellen der Oberfläche verschieden ist, könnte man auch Differenzen der Lösungs- bez. Dampftension erwarten. Daß solche aber tatsächlich nicht bestehen, ist leicht einzusehen. Der Kristalltropfen müßte in gesättigter Lösung an einzelnen Stellen wachsen, an anderen sich lösen, würde aber durch die Oberflächenspannung alsbald wieder zur Kugel zusammengedrückt, d. h. es müßte beständige Strömung im Innern herrschen, man hätte ein perpetuum mobile.

Der Kristalltropfen verhält sich also, trotz der Verschiedenheit der Molekularanordnung an verschiedenen Stellen der Oberfläche, ganz wie ein gewöhnlicher Flüssigkeitstropfen. Wird nun ein solcher z. B. durch Einschließen in ein nicht be-

1) Das Streben der Oberflächenenergie, ein Minimum zu werden, welches man etwa als Ursache angeben könnte, ist auch vorhanden, solange die Kriställchen außer Kontakt sind.

netztes Kapillarrohr in längliche Form gebracht, so nimmt er wegen der stärkeren Krümmung der Oberfläche nach dem bekannten Satze von W. Thomson größere Lösungs- bez. Dampftension an, als ein in derselben Lösung befindlicher kugelförmiger Tropfen gleicher Größe (Fig. 1), mit welchem er vorher im Gleichgewicht war. Infolgedessen verschwindet der Zwangszustand allmählich von selbst, indem er sich auflöst, während der andere wächst.

Man könnte einen solchen Zwangszustand auch in der Weise herbeiführen, daß man den Tropfen, wie Fig. 2 an-

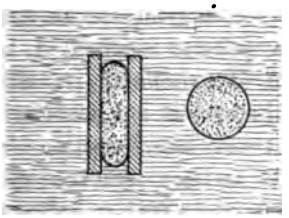


Fig. 1.

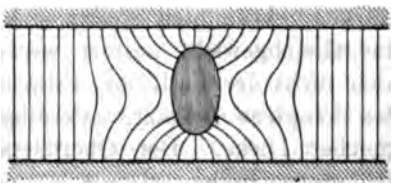


Fig. 2.

deutet, in ein elektrisches oder magnetisches Feld bringt. (Die schräg schraffierten Flächen bedeuten entgegengesetzt elektrische oder magnetische Polflächen.)

Nach dem vorigen wäre dann zu erwarten, daß auch in diesem Falle die Tension an den stärker gekrümmten Stellen größer sein müsse, als an den flacheren, indes ist dies in Wirklichkeit nicht möglich, weil die elektrischen bez. magnetischen Kräfte stets die ellipsoidische Form des Tropfens wieder herzustellen suchen würden, so daß, wenn wirklich Spannungsdifferenzen vorhanden wären, fortwährende Strömung im Innern eintreten müßte, also ein perpetuum mobile vorläge.

Hieraus folgt demnach, daß die Verstärkung der Lösungstension an den stärker gekrümmten Stellen gerade kompensiert wird durch die elektrischen bez. magnetischen Kräfte, welche die Wirkung des Oberflächendruckes aufheben. Die Tensionserhöhung erscheint demgemäß als Wirkung der Oberflächenspannung. Indem man nun den bekannten Ausdruck für den Zusammenhang der Tension mit der Krümmung der Oberfläche in Verbindung bringt mit dem Ausdruck für den Zusammenhang des Oberflächendruckes, sowie der elektrischen und

magnetischen Kräfte mit der Krümmung, wird man Formeln erhalten können, welche quantitative Beziehungen zwischen diesen Größen geben.

In ähnlicher Weise kann man Beziehungen zur Adsorptionskraft erhalten, welche nach meiner Auffassung [1]) auch das Wachstum der Kristalle bedingt.

Man denke sich z. B. bei Fig. 2 das Innere des ellipsoidisch deformierten Tropfens von einem festen (elastischen) Ellipsoid ausgefüllt bis auf eine sehr dünne Oberflächenschicht und nun die elektrische bez. magnetische Kraft beseitigt. Eigentlich müßte nun die stärkere Dampf- bez. Lösungstension an den stärker gekrümmten Stellen sich wieder geltend machen, d. h. das Gleichgewicht gestört werden. In Wirklichkeit ist das aber nicht der Fall, das Ellipsoid bleibt von der Flüssigkeit des Tropfens benetzt, allerdings nicht an allen Stellen in gleicher Dicke. Der Oberflächendruck an den stärker gekrümmten Stellen wird sich zunächst in der Weise geltend machen, daß er die Flüssigkeit nach den schwächer gekrümmten Stellen hintreibt. Dabei macht sich aber in steigendem Maße an den ersteren Stellen die Adsorptionskraft geltend, welche verhindert, daß dort die Flüssigkeit vollständig verdrängt wird, also schließlich den Oberflächendruck kompensiert, so daß wieder Gleichgewicht herrscht, wie im Fall der elektrischen und magnetischen Kräfte.

Gleiches wird gelten, wenn man das Innere des Tropfens mit einem schwammigen, flüssigkeitsdurchtränkten Gerüst, einer Gallerte, ausfüllt. Die elastische Deformation dieser Gallerte bildet die eigentliche Gegenwirkung gegen den Oberflächendruck, während die Adsorptionskraft nur die tangentiale Verschiebung der Flüssigkeitsschicht hindert.

Ähnlich kann man sich die Aufrechterhaltung gleicher Löslichkeit an Enden und Kanten eines festen Kristalles bedingt denken durch Kompensation des Oberflächendruckes durch die Elastizität. Speziell bei einem „*fließenden*“ Kristall ist stets Oberflächenspannung anzunehmen, deren Wirkung sich deutlich geltend macht durch Abrundung der Ecken und

1) O. Lehmann, Flüssige Kristalle p. 137 u. 176.

Kanten und Änderung der Molekularstruktur, die in abweichendem optischem Verhalten zum Vorschein kommt.

Der Fall, daß die Oberflächenspannung gleich Null wäre, ist unmöglich, denn die fließenden Kristalle sind durch stetige Übergänge mit den flüssigen verbunden; ein Kristalltropfen ohne Oberflächenspannung aber ist undenkbar. Nur die Oberflächenspannung erhält die Molekularanordnung der Oberfläche und diese die Struktur des Innern. Würde sie durch passende Wahl des umgebenden Mediums gleich Null, so tritt unbeschränkte Mischbarkeit oder Diffusion ein, die Moleküle würden durch den *osmotischen Druck* auseinandergetrieben.

Ebenso wie bei einem Kristalltropfen werden auch bei einem gerundeten fließenden Kristall die Löslichkeit (Schmelzbarkeit) und Dampftension überall denselben Wert haben, d. h. der Kristall verhält sich wie ein Tropfen einer isotropen Flüssigkeit, welcher durch ein elastisch gespanntes Gerüst im Innern zu polyedrischer Gestalt verzerrt ist. Die bedeutenden Tensionsunterschiede, welche den außerordentlich starken Krümmungen an Ecken und Kanten entsprechen, werden kompensiert durch die Elastizität des Innern.

Bei gewöhnlichen festen Kristallen ist die Deformation der Ecken und Kanten durch die Oberflächenspannung so unbedeutend, daß sie sich der Wahrnehmung entzieht. Nichtsdestoweniger sind die Betrachtungen auch hier anwendbar.[1]) Kann man sie als zutreffend betrachten, so wäre die Möglichkeit gegeben, quantitative Beziehungen zwischen Oberflächenspannung, Adsorptions-(Kristallisations-)Kraft und Elastizität zu finden.

Da die molekulare Richtkraft[2]), welche das Kristallwachstum

1) Störungen an Ecken und Kanten treten deshalb deutlich hervor, wenn eine fremde Substanz adsorbiert wird, durch welche die Löslichkeit verändert wird. Man beobachtet dann die sogenannte *Trichitenbildung*, Verzweigung und Aufblätterung des Kristalles, Übergang in einen *Sphärokristall*. Nur wenn die fremde Substanz isomorph ist oder sich mindestens ähnlich verhält, kommt ein Mischkristall von mehr oder minder homogener Struktur zustande. Vielleicht kann man geradezu als *Bedingung der Bildung von isomorphen Mischkristallen* bezeichnen, daß die Löslichkeit durch Einlagerung der fremden Substanz an den Ecken und Kanten keine wesentlich andere werden darf als auf den Flächen.

2) Es sei hier besonders erinnert an die beträchtlichen Schubkräfte bei Umwandlung von Protokatechusäure. Noch auffälliger zeigen sich solche

bedingt, wohl im Grunde auf elektrischen und magnetischen Wirkungen zwischen bewegten Elektronen in den Kristallmolekülen beruht, dürften sich weitere Beziehungen zwischen Elastizität und diesen letzteren Kräften ergeben.

Auf *amorphe* Körper sind die Betrachtungen nicht ohne weiteres anwendbar. Wohl wird z. B. ein Harzfaden in spezifisch gleich schwerer Lösung schwebend bei passender Temperaturerhöhung sich zu einem ellipsoidischen Tropfen zusammenziehen, welcher durch seine Elastizität gehindert wird völlige Kugelgestalt anzunehmen, indes kann man in diesem Fall nicht von einem *Gleichgewichtszustand* sprechen, da die Löslichkeit eines amorphen Körpers nicht reversibel ist. Nach meinen Versuchsergebnissen ist vielmehr das eigentliche Charakteristikum eines Kristalles[1]) — die Eigenschaft, die ihn von einem amorphen Körper unterscheidet — die *Existenz eines Sättigungspunktes* (d. h. reversibler Löslichkeit, bez. einer Schmelz-, Sublimations- oder Umwandlungstemperatur), welcher an allen Stellen der Oberfläche derselbe ist. Ostwald[2]) erwidert auf meine Anregung, die physikalische Chemie möchte auch den *flüssigen* Kristallen Beachtung schenken, dies sei Sache solcher Werke, welche sich speziell mit Kristallen beschäftigen. Meines Erachtens sind es aber gerade die sog. physikalisch-chemischen, richtiger thermodynamisch-chemischen Werke, welche, indem sie von festen Körpern sprechen, damit stets *Kristalle* meinen und die Existenz *amorpher fester Körper* (Phasen) ebensowenig anerkennen, wie die Existenz *kristallinischer Flüssigkeiten.*

Kräfte bei Azophenetol, welches (nach unveröffentlichten Beobachtungen von Dreyer) nach dem Erstarren sich plötzlich *aufbläht*, indem, wie ich mikroskopisch konstatierte, die erst schief-prismatischen Kristalle in annähernd gerad-prismatische übergehen. Die Erscheinung der regelmäßigen Orientierung bei der Umwandlung, welche übereinstimmt mit der regelmäßigen Orientierung bei Bildung von Misch- und Schichtkristallen, läßt ebenfalls die Existenz richtender Kräfte erkennen. Ferner gehören hierher die Erscheinungen der spontanen Homöotropie (p. 69 l. c.).

1) O. Lehmann, l. c. p. 182, 210.

2) W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. **51.** p. 756. 1905.

(Eingegangen 23. Mai 1905.)

9. *Die Messung kleiner Temperaturdifferenzen mit Thermoelementen und ein Kompensationsapparat mit konstantem kleinen Kompensationswiderstand bei konstant bleibendem Hilfsstrom; von H. Hausrath.*

Die Bedingungen, welche bei der Messung kleiner Temperaturdifferenzen durch Thermoelemente einzuhalten sind, um weder die zu messende Temperaturverteilung zu stören, noch fremde thermische und zufällige Störungen mitzumessen, sind für die verschiedensten Anwendungen erkannt und auch experimentell bestätigt worden. Die Anregung dazu, die günstigsten Versuchsbedingungen nach meinen hierbei früher gemachten Erfahrungen zu diskutieren, erhielt ich von technischer Seite zu dem speziellen Zweck, die Grundlagen für mit größeren Mitteln auszuführende Messungen der Temperaturverteilung in der Umgebung stromdurchflossener Kabel nach Möglichkeit festzulegen. Es schien in diesem Fall die Verwendung einer Versuchsanordnung unerläßlich, welche bei größter Empfindlichkeit die in diesem Fall besonders großen Störungen von selbst ausschließt und trotzdem dieselbe Einfachheit des Meßverfahrens erlaubt, wie sie bei der Messung relativ größerer Spannungen an den bekannten Kompensationsapparaten erreicht ist.

Der Mitteilung dieser Anordnung, welche auch für andere als die genannte spezielle Anwendung von Vorteil sein dürfte, scheint es berechtigt, eine kurze Zusammenfassung der Grundsätze vorauszuschicken, welche zu ihrer Konstruktion führten und bei ihrer Verwendung als maßgebend betrachtet wurden. Es wird sich dabei auch Gelegenheit zur Erwähnung einiger praktischer Kunstgriffe geben, die bei der Messung von Thermoeffekten nützlich sein können.

Die Empfindlichkeit der Messung einer gegebenen elektromotorischen Kraft ist bekanntlich um so größer, je kleiner der Widerstand ihres Schließungskreises, sei es, daß der Ausschlag direkt gemessen oder kompensiert wird. In zweiter Linie ist der

Galvanometerwiderstand möglichst gleich dem äußeren zu wählen,[1]) d. h. gleich dem Widerstand der Thermoelemente und der Zuleitungen, dazu eventuell noch dem Kompensationswiderstand.

Die Einhaltung dieser Bedingungen für die elektrische Messung ist besonders durch folgende praktische Erfordernisse der thermischen Bestimmung beschränkt, von deren richtiger gegenseitiger Abwägung der experimentelle Erfolg abhängt. Um an der Lötstelle die Temperatur, welche dem zu messenden Wärmezustand entspricht, tatsächlich zu erhalten, soll der Temperaturausgleich zwischen „Lötstelle" und deren Umgebung genügend rasch gegenüber der Wärmeableitung durch die Drähte verlaufen. Man erreicht dies bei Temperaturmessung in Flüssigkeiten, sofern ein Überzug des blanken Metalls mit Asphaltlack, „Elektralack" oder dergleichen zulässig ist, durch Einlöten oder -Nieten der Drähte in einen Metallklotz. Bei der von mir früher verwendeten Form ist zum gleichen Zweck Quecksilber in die unten kugelförmig aufgeblasenen Enden von Glasröhrchen eingefüllt worden, in welche die beiden Drähte an den blanken Enden provisorisch verlötet eingeführt sind.

Soll durch die Thermoelemente die relative Temperaturverteilung oder -Veränderung innerhalb eines festen Körpers gemessen werden, z. B. die Temperaturverteilung in der Umgebung eines stromdurchflossenen Kabels, so empfiehlt sich, um das Temperaturfeld nicht zu stören, Metallscheiben als „Lötstelle" zu verwenden, welche möglichst in die zu erwartenden Niveauflächen gelegt werden. Bei Messungen an erwärmten Stäben vertreten letztere selbst die Rolle des Metallklotzes, wenn die Lötstelle der sehr dünnen Drähte fest an den Wärmeleiter angepreßt ist. Die Verhinderung der Wärmeentziehung erfordert in allen diesen Fällen, solange die in Laboratoriumversuchen üblichen Dimensionen nicht über-

1) Da bei gegebenem Wicklungsvolumen des Galvanometers unter Vernachlässigung der für die verschiedenen Querschnitte der isolierten Drähte bedingten Verschiedenheit der Raumausnützung der Widerstand w, der Windungszahl n direkt proportional, die Stromempfindlichkeit A ihrem Quadrat proportional ist (Maxwell), folgt durch Elimination von n für den Ausschlag $a = A \cdot i$ bei gegebener elektromotorischer Kraft ein Ausdruck, der im angegebenen Grenzfall seinen Maximalwert erhält.

schritten werden, eine Beschränkung des Drahtquerschnittes. Ansetzen dickerer Drähte außerhalb des untersuchten Systems soll jedoch ebenfalls vermieden werden. Das Ausziehen dickerer Drähte innerhalb des untersuchten Systems, welches eine merkliche Änderung der Thermokraft mit sich bringen kann, oder das Ansetzen dünneren Drahtes sollte nur mit der Vorsicht geschehen, daß sich die Anschlußstellen untereinander auf gleicher Temperatur befinden. Wird zur Messung sehr kleiner Temperaturdifferenzen eine Batterie von Elementen benutzt, so hat deren Hintereinanderschaltung auf dem kürzesten Wege zu geschehen. Bei der Wahl der Drahtsorten wird die Kombination Konstantan–Eisen, obgleich sie mit 53 Mikrovolt pro Grad Temperaturdifferenz nächst Wismut–Antimon den größten Effekt gibt, in ausgedehnteren. Leitungen oft ungünstiger sein als Konstantankupfer mit nur 40 Mikrovolt.

Ist nun mit diesen Rücksichten der Widerstand festgelegt worden, welcher ohne Schaden für die Zuverlässigkeit der thermischen Bestimmung nicht unterschritten werden darf, so wird die Verwendung eines Drehspulengalvanometers von nahe gleichem Widerstand noch davon abhängig sein, ob die Dämpfung dem aperiodischen Zustand nahe kommt. Für derartige Zwecke bestimmte Galvanometer sollen also höchstens einen Widerstand von ihrem eigenen Betrag erfordern, um den aperiodischen Grenzfall zu erreichen. Ist für ein verfügbares Instrument hierzu größerer Außenwiderstand nötig, als dem oben bezeichneten Widerstandsminimum enstpricht, so kann dies je nach der erreichten Empfindlichkeit entweder der Reduktion der Leitungsquerschnitte oder der Vergrößerung der Thermosäule zugute kommen. Je kleinerer Widerstand vom Galvanometer und Schließungskreis kombiniert werden kann, desto kleinere Elementenzahl reicht natürlich zur Messung eines gegebenen Effektes aus.

Mit derart gesteigerter Empfindlichkeit steigt in gleichem Maße die Empfindlichkeit gegen äußere Störungen, denen auf folgende Weise entgegen gewirkt werden kann. Die Leitungsdrähte zum Galvanometer werden aus einem einzigen Stück gezogen und wenn möglich unmittelbar an die äußersten Lötstellen der Thermosäule geführt. Das Galvanometer wird mit einem Wärmeisolator umgeben. Als Umschalter dient ein aus

Glas geblasener sogenannter Vierweghahn, der mit Quecksilber gefüllt ist. Die Zuleitungen finden durch Patentgummischläuche statt, deren Enden etwa mit runden Kupferstückchen abgeschlossen werden, an denen sich die Leitungsdrähte anschließen. Diese vier Verbindungsstellen sind wieder in einem gut isolierten Gefäße zusammenzuführen, um sie auf gleicher Temperatur zu halten.

Der Verwendung eines Kompensationsapparates, bei welchem auf bekannte Weise durch Stöpsel oder Kurbeln ein variabler Kompensationswiderstand in einem Stromkreise von konstantem Gesamtwiderstand hergestellt wird, stehen die bekannten hierbei auftretenden thermischen und elektrolytischen Störungen entgegen. Diese Methode ist aber bei Messung kleiner Effekte schon dadurch ausgeschlossen, daß mit der Kompensation, sofern sie fein genug ausführbar sein soll, eine mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit unzulässige Erhöhung des Schließungswiderstandes der Thermoelemente verbunden wäre.[1]) Um auf 1 Proz. regulieren zu können, muß bei der Feussnerschen Anordnung 100, bei der Rapsschen 1000 Ohm zwischen den Potentialleitungen liegen. Davon abgesehen, wird der Dämpfungszustand gerade der im übrigen am besten geeigneten Spulengalvanometer unter solchen Versuchsbedingungen leicht ein zu ungünstiger, um kleinere und größere Effekte gleichzeitig bequem messen zu können.

Diese Gründe haben die physikalisch-technische Reichsanstalt wohl bestimmt, selbst bei der Messung von pyrometrischen Zwecken dienenden Thermoelementen einen Satz kleiner Manganinwiderstände mit sorfältig geschützten kupfernen Kontaktklötzen und -Klemmen als Kompensationswiderstände zu benützen, an denen die Abzweigungen zum Thermoelement fest angelegt werden. Die Variierung der Spannung geschieht dabei durch Auswahl des geeigneten Kompensationswiderstandes für die gröberen Stufen des Meßbereiches und durch Veränderung der Stromstärke im Hauptkreis für die feinere Ein-

1) Hrn. Prof. H. Jahn verdanke ich die freundliche Mitteilung, daß beim Versuch, meine Gefrierpunktsbestimmungen (l. c.) unter Verwendung eines Rapsschen Kompensationsapparats zu wiederholen, die Empfindlichkeit der Anordnung nicht ausreichte.

regulierung. Die Stromstärken müssen so mit einem Milliamperemeter gemessen werden.

Bei Messung sehr kleiner Temperaturen verwendete ich schon früher einen in einem geschützten Gefäß verschlossenen Manganindraht — diese Komposition hat bekanntlich nur eine verschwindend kleine Thermokraft gegen Kupfer — und konnte hierbei die Spannung durch eine Widerstandskombination variieren, welche die Hauptstromstärke nahezu konstant hielt. Wurde auch so die Verwendung eines Zeigergalvanometers vermieden, so war doch das Abgleichverfahren und die Berechnung ziemlich mühsam und zeitraubend.

Durch die im folgenden beschriebene Widerstandskombination dürfte jedoch bei völliger Wahrung der diskutierten Forderungen für einwandsfreie Messung kleiner Thermoeffekte das Meßverfahren ebenso einfach gestaltet sein, wie dies bei den bekannten Kompensationsapparaten zur Messung nicht zu kleiner Spannungen der Fall ist.

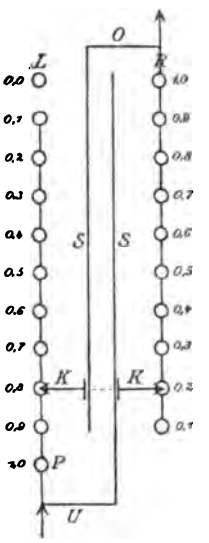


Fig. 1.

Ein Element der Anordnung (Fig. 1) besteht aus zwei parallel liegenden Reihen (L und R) von Widerständen, welche so abgeglichen sind, daß bei jeder Stellung der Kontaktschienen S derselbe Kombinationswiederstand (1 Ω) resultiert. Der Betrag der einzelnen Stufen in Mho[1]) von den Zuleitungsschienen U und O aus gerechnet ist zur Seite geschrieben. Sei nun die Stromstärke im Hauptkreis auf 1 Amp. einreguliert, so zeigen diese Zahlen zugleich die Spannung an, welche an dem Einheitswiderstand zwischen U und P herrscht, wenn der gemeinsame Schlitten der voneinander isolierten Kontaktbügel K auf der betreffenden Zahl der Reihe L steht.

1) Das Bedürfnis nach einer Benennung der Leitfähigkeitseinheit, das u. a. durch ein Referat von Prof. Teichmüller auf dem letzten Verbandstag Deutscher Elektrotechniker zum Ausdruck gebracht wurde, hat die Einführung dieser Bezeichnung (℧) in der einschlägigen Literatur schon mehrfach veranlaßt.

Legt man also die zu kompensierende elektromotorische Kraft an UP an, so ersetzt die Anordnung die Dezimalgruppe eines Kompensationsapparates, welche die Spannung in zehn gleichmäßigen Stufen variiert.

Um zu dieser Gruppe die Unterdezimale zu erhalten, könnte man die gleiche Anordnung unter Parallelschaltung von $^1/_9$ Ohm mit dem Einheitswiderstand der ersten Stufe an U anschließen und die Abzweigungen an die Summe der Einheitswiderstände legen. Man würde aber auf diese Weise zu keiner weiteren Unterteilung kommen, wenn nicht etwa ein in getrenntem Stromkreis liegender Meßdraht durch eine Potentialleitung angeschlossen würde, so daß zu dem Kompensationswiderstand noch das jeweils abgegriffene Stück des Meßdrahtes hinzukommt.

Man wird jedoch aus mehreren Gründen einer Anordnung den Vorzug geben, welche nur eine einzige Hilfsstromquelle ver-

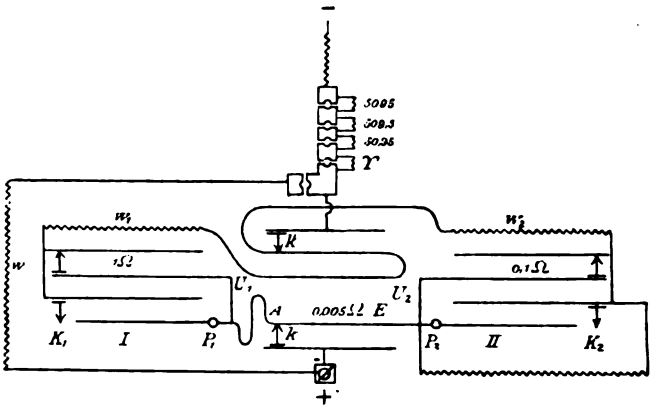


Fig. 2.

langt. In Fig. 2 ist das Schema einer solchen angegeben. Hier werden die beiden Rheostatensätze miteinander durch einen Meßdraht verbunden, an dem auch die Stromzuführung mittels eines Schleifkontaktes erfolgt. Der Meßdraht wird in gleich zu erläuternder Weise auf eine Länge, welche den Widerstand 0,005 Ohm besitzt, mit Skalenteilung versehen. Parallel mit ihm ist ein gleich starker Draht gespannt mit einem Schleifkontakt, welcher mit dem ersten mechanisch verbunden ist.

Der Strom verzweigt sich durch die beiden Sätze 1 und 2 und ihre Vorschaltwiderstände w_1 und w_2, welche beide Zweige auf gleichen Gesamtwiderstand abgleichen. Bei der gemeinsamen Verschiebung der Zuleitungskontakte bleibt der Widerstand und hiermit der Strom in beiden Zweigen gleich groß.

Die Anfangs- und Endpunkte der Meßdrahtskala werden nun so festgelegt, daß bei Stellung des Schleifkontaktes auf A die Potentialdifferenz zwischen den Abzweigungsklötzen P_1 und P_2 verschwindet, wenn der Schleifkontakt K_1 der Gruppe 1 (erste Dezimale) und der Schleifkontakt K_2 der Gruppe 2 (zweite Dezimale) gleichzeitig auf Null stehen und daß bei Stellung auf E die Potentialdifferenz verschwindet, wenn K_1 auf Null aber K_2 auf 0,01 steht. Die Zahlen an den Rheostatenkontakten bedeuten dabei wieder die Leitfähigkeit der betreffenden Reihe von den Zuführungsschienen U_1 und U_2 aus gerechnet, also zugleich die zugehörige Spannung an den ersten (Einheits-)Stufen, für die Stromstärke von 1 Amp. Die Skalenlänge begrenzt dann auf dem Meßdraht den Widerstand von 0,005 Ohm und die Verschiebung der Stromzuführung auf den Meßdrähten bewirkt nach obiger Festlegung der Skala die Einregulierung der Spannungsdifferenz zwischen P_1 und P_2 innerhalb einer Einheit der zweiten Dezimale.

Die folgende tabellarische Übersicht über einige Grenzfälle der Einstellung wird dies klarer machen. In dieser bezeichnet: Reihe 1 und 2 die Stellung der Kurbelkontakte K_1 und K_2, Reihe 3 die (End-)Lagen der Zuführungskontakte k und k', Reihe 4 und 5 die beiden Potentialwerte an den Abzweigungen P_1 und P_2 für 1 Amp. Stromstärke, Reihe 5 die kompensierende Potentialdifferenz $P_2 - P_1$. In Wirklichkeit wird der Meßbereich nicht höher als 0,01 Volt gewählt werden entsprechend einer Stromstärke von 0,01 Amp. Man hat also, um die tatsächlichen Spannungen zu erhalten, sämtliche Größen noch durch 100 zu dividieren.

K_1	K_2	k	P_1	P_2	$P_2 - P_1$
0	0	A	0	0	0,000
		E	− 0,0005	+ 0,005	0,001
0	0,01	A	0	+ 0,001	0,001
		E	− 0,005	+ 0,015	0,002
0	0,09	A	0	+ 0,09	0,090
		E	− 0,005	+ 0,095	0,100

K_1	K_2	k	P_1	P_2	$P_2 - P_1$
0,1	0	A	− 0,100	+ 0	0,100
		E	− 0,105	+ 0,005	0,110
0,1	0,01	A	− 0,100	+ 0,010	0,110
		E	− 0,105	+ 0,015	0,120
0,7	0,04	A	− 0,700	+ 0,040	0,740
		E	− 0,705	+ 0,045	0,750
0,9	0,09	A	− 0,900	+ 0,090	0,990
		E	− 0,905	+ 0,095	1,000

Die Tabelle zeigt, daß in der Tat durch Einstellung der drei Doppelkontakte des Apparates eine stetige Variierung der Spannungsdifferenz zwischen P_1 und P_2 erreicht wird, während der Widerstand zwischen diesen Punkten den konstanten Betrag von ca. 2,01 Ohm besitzt. Die Abzweigungspunkte selbst bleiben bei der Messung unberührt. Die eingangs genannten Störungen, welche durch Verschieben der Kurbelkontakte an den bekannten Kompensationsapparaten auftreten können, sind beseitigt. Die an einen Kompensationsapparat zur Messung von Thermoeffekten gestellten Forderungen erscheinen also sämtlich erfüllt. Ein Nachteil gegenüber den bekannten Apparaten besteht jedoch jedenfalls in dem Übergangswiderstand der Stromzuleitung an Meßdrähten. Da jedoch der Gesamtwiderstand der Kombination bei dem in Betracht kommenden Meßbereich auf nahezu 50 Ohm gebracht werden kann, selbst wenn man mit einem Akkumulator als Stromquelle auskommen und noch einen Meßwiderstand zur Kompensation des Westonelementes im Hauptkreis vorsehen will, so scheint ein Einfluß des Übergangswiderstandes gegenüber dem Gesamtwiderstand bei genügender Reinhaltung der Kontakte ausgeschlossen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Drähte den Durchmesser von beiläufig 5 mm erhalten und dementsprechend starke und fest angepreßte Kontaktrollen Verwendung finden können. Dazu kommt, daß als Fehler nur die *Änderungen* des Übergangswiderstandes in Betracht kommen, da der Absolutwert derselben nicht auf die Stromverteilung, sondern nur auf die Gesamtstromstärke Einfluß hat.

Es bedarf wohl keiner besonderen Erläuterung, daß die endliche Größe der Kontaktfläche an den Meßdrähten und die dadurch verursachte Unstetigkeit der Stromdichte an der Zuführungsstelle bei der angewandten Methode der Abgleichung

und Messung keinen Einfluß hat. Die fundamentalen Übelstände der bekannten Meßdrahtkompensatoren liegen bei dem vorliegenden nicht vor. Sein Querschnitt erhält beiläufig den tausendfachen Betrag gegenüber diesen. Die Endfehler fallen fort, da die Verbindungen des Drahtes mit den Schienen U_1 und U_2 außerhalb der Enden der Skala liegen; schließlich ergeben die Ablesungen am Meßdraht überhaupt erste die dritte Dezimalstelle des Resultates. Dagegen nimmt der Apparat an dem Vorteil der Meßdrahtkompensatoren teil, daß er innerhalb seines Meßbereiches eine stetige Einregelung ergibt. Bei dem vorliegenden Kompensator sind deshalb nur drei Kurbeln bez. Kontaktschlitten zu betätigen, während die reinen Rheostatenkompensatoren deren fünf erfordern.

Bei 0,01 Amp. in jedem Zweig, also 0,02 Amp. im Hauptzweig, sind mit einem Thermoelement Temperaturdifferenzen bis zu 200° zu messen. Durch Einschalten eines Widerstandes von 50,95 Ohm in diesen Zweig erzielt man also in üblicher Weise die Stromabgleichung mit Westonelement. Zur Herstellung kleinerer Meßbereiche läßt sich wie am Frankeschen Meßdrahtkompensator eine Kombination von Vorschaltwiderständen r und Nebenschlußwiderständen w verwenden, welche bei Konstanterhaltung der Hauptstromstärke die Spannung am Kompensator auf geignete Bruchteile zu reduzieren gestattet. Das gleiche ist natürlich auch durch Vorschaltwiderstände und einen Satz von Meßwiderständen für das Westonelement zu erreichen. Für die gewählten Verhältnisse fällt der größte Meßbereich auf die Spannung, bei welcher den bekannten Apparaten der kleinste Meßbereich mit Regulierbarkeit von 0,1 Proz. gegeben wird. Er schließt sich also auch in dieser Beziehung den üblichen Kompensationsapparaten praktisch an.

Werden zur Vermeidung von Thermoeffekten die Klötze P_1 und P_2 aus Kupfer hergestellt, so genügt die Anordnung offenbar allen gestellten Forderungen. Noch bleibende Störungen können durch den beschriebenen thermoeffektfreien Kommutator eliminiert werden, mit dem praktisch der Kommutator des Hilfsstromes auf gleicher Achse drehbar kombiniert wird.

Karlsruhe, Elektrotechn. Inst. der Techn. Hochschule.

(Eingegangen 23. Mai 1905.)

10. *Die Oberflächenspannung von anorganischen Salzlösungen; von Carl Forch.*

1. In einer kürzlich erschienenen Arbeit „Über Kapillaritätskonstanten" sagt Hr. R. Feustel: „Nächst den Beobachtungen von Steighöhen sind wohl am häufigsten Bestimmungen von Tropfengewichten zur Ermittelung von Kapillaritätskonstanten benutzt worden. Auf die prinzipiellen Mängel dieser Methode ist schon seit langem hingewiesen worden. Gleichwohl sind nach diesem Verfahren neuerdings lange Versuchsreihen, z. B. von den Herren Forch und Kučera, ausgeführt worden. Alle diese Ermittelungen entbehren einer exakten Grundlage und da sich diese nicht durch Häufung von Beobachtungen ersetzen läßt, so können so gewonnene Zahlen nicht als physikalische Konstanten gelten."[1]) Was den in den letzten Worten enthaltenen Vorwurf der Kritiklosigkeit anlangt, so nehme ich keine Veranlassung, mich hiergegen zu rechtfertigen, solange nicht unter genauer Angabe der betreffenden Textstelle Hr. R. Feustel den Nachweis führt, daß ich direkt oder indirekt die Behauptung vertreten habe, es ließen sich durch „Häufung von Beobachtungen" aus einem Verfahren, das der „exakten Grundlage entbehrt", richtige Werte gewinnen. Da Hr. Feustel für seine schroffe Kritik meiner früher veröffentlichten Werte der Oberflächenspannung von wässerigen Lösungen[2]) keine experimentellen Unterlagen in seiner Abhandlung bietet, erschien es mir zur Klärung der Frage, ob die Tropfmethode bei *wässerigen* Lösungen unter gewissen Vorsichtsmaßregeln richtige *relative* Werte zu liefern imstande ist, am zweckdienlichsten, mit dem von M. Cantor[3]) angegebenen und von Hrn. R. Feustel benutzten Apparat einige meiner früheren

1) R. Feustel, Ann. d. Phys. **16**. p. 66. 1905. Vgl. auch G. Kučera, Ann. d. Phys. **16**. p. 789. 1905.

2) C. Forch, Wied. Ann. **68**. p. 801. 1899.

3) M. Cantor, Wied. Ann. **42**. p. 422. 1892 und Ann. d. Phys. **7**. p. 698. 1902.

Messungen zu wiederholen. Die Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Ferd. Braun, der mir das ganze Instrumentarium mehrere Monate zur Verfügung stellte, ermöglichte mir die Ausführung dieser Messungen und ich verfehle nicht, Hrn. Prof. Braun auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

2. Hr. R. Feustel betont, daß auch von anderer Seite die Tropfmethode als unbrauchbar befunden sei und beruft sich dabei auf eine Arbeit von Guye und Perrot.[1]) Sowohl diese wie eine frühere Abhandlung derselben Autoren[2]) kann aber nicht gegen meine Messungen als beweiskräftig angeführt werden. Denn Guye und Perrot untersuchten die Frage, ob die Tropfmethode anwendbar sei bei Flüssigkeiten verschiedener chemischer Type; sie fanden dabei allerdings, daß die Tropfengewichte nicht proportional den anderweitig gefundenen Oberflächenspannungen waren, während ich nur *wässerige* Lösungen untersuchte und nur für diese die Anwendbarkeit der Tropfmethode unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen behauptete. Da die Betrachtungen über die Kapillareigenschaften der untersuchten wässerigen Lösungen an die sogenannte „molekulare Oberflächenspannungserhöhung" — ω/m — geknüpft wurden, so ist von vornherein zu erwarten, daß die Tropfmethode, dort wo es sich um geringe durch Zusatz eines Stoffes bewirkte Änderungen der Oberflächenspannung einer Lösung handelt, am ehesten richtige Werte erwarten läßt, da eben bei *solchen* Lösungen die Benetzung und innere Zähigkeit der Lösung nur unwesentlich verschieden sein wird von der des Lösungsmittels. Die von Guye und Perrot gefundene Unbrauchbarkeit der Tropfmethode dürfte aber wohl wesentlich auf Verschiedenheiten der genannten beiden Eigenschaften bei den verschiedenen untersuchten organischen Flüssigkeiten zurückzuführen sein. Dort, wo etwa merkliche Abweichungen zwischen den Werten aus der Tropfmethode und den anderweit gefundenen zu erwarten wären — nämlich bei den stärkeren Konzentrationen der Fettsäuren — wird der Wert von ω/m jedenfalls prozentisch nicht ungenauer,

1) Ph. A. Guye u. F. L. Perrot, Archives des sc. phys. et nat. (4) **11**. p. 225. 1901.

2) F. L. Perrot u. Ph. A. Guye, l. c. (4) **8**. p. 590. 1899.

als er es bei den geringeren Konzentrationen ist und mithin ist im Gang von ω/m keine große Fehlerhaftigkeit zu erwarten.

Da ich zur Zeit meine Messungen auf die weiter unten angeführten Lösungen anorganischer Salze beschränken mußte, seien die von Whatmough[1]) nach einer nicht allzusehr von der Cantorschen abweichenden Methode für Essigsäurelösungen gewonnenen Zahlen mit den aus den Tropfengewichten folgenden (Kurve I, Fig. 1) graphisch verglichen; außerdem sind die von

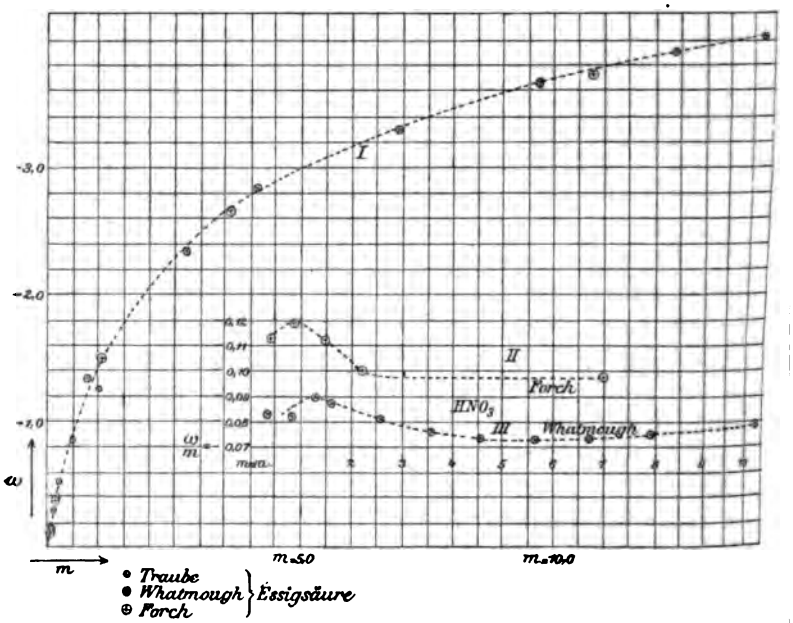


Fig. 1.

Traube[2]) aus Steighöhen abgeleiteten Werte angegeben. Es sind als Ordinaten hierbei die Differenzen der Oberflächenspannung der betr. Lösung gegen reines Wasser angeführt. Die Übereinstimmung ist befriedigend. — Eine ähnliche Vergleichung der Werte von ω/m zwischen meinen früheren an Tropfen erfolgten Messungen und den von Whatmough an Blasen erhaltenen

1) W. H. Whatmough, Zeitschr. f. phys. Chem. **39**. p. 129. 1901.
2) J. Traube, Ann. d. Chem. **265**. p. 30. 1891.

ist in Kurve II und III (Fig. 1) beigefügt; obwohl die Zahlen selbst nicht unwesentlich — in der Oberflächenspannung selbst bis 2 Proz. des Betrages bei $m = 7$ — voneinander abweichen, erkennt man, daß der Gang beider Kurven sehr ähnlich ist, daß also auch in diesem Falle die Tropfmethode kein von der Wahrheit stark verschiedenes Bild ergibt.

3. Über den Apparat ist hier nichts weiter zu sagen, da ihn Hr. Feustel genau beschrieben hat. Die einzige zeitweilig benutzte Abweichung ist weiter unten angegeben.

Der Durchmesser des zu den Messungen, mit Ausnahme der unter 4. beschriebenen, benutzten Röhrchens wurde mit Hilfe eines Mikroskopes mit Schraubenokularmikrometer bestimmt. Zur Eichung der Schraube diente die in $^1/_5$ mm geteilte sehr gute Zeisssche Skala des Cantorschen Apparates, so daß also alle in die Rechnung später eingehenden Längen auf *eine* Skala bezogen sind. Bei der gewählten Vergrößerung entsprechen 545 Teile an der Trommel der Schraube 0,4 mm und im Mittel 776,5 Trommelteile dem Durchmesser des Röhrchens; also ist dessen Radius 0,285 mm. Es hat sich später herausgestellt, daß diese Größe prozentisch weit ungenauer bestimmbar ist als der Maximaldruck p, bei dem die Luftblasen auftreten. Wenigstens mit den mir zu Gebote stehenden Mitteln glaube ich diesen Wert, obwohl die Mittel aus zwei Meßreihen genau den gleichen Wert ergaben, nicht auf mehr als $^1/_2$ Proz. verbürgen zu können und zwar wesentlich deshalb, weil die Einstellung des Fadens des Schraubenmikrometers auf den scharfen Rand des Platinröhrchens sehr von der Beleuchtung abhängig und mithin nicht frei von Willkür ist. Übrigens schätzt Hr. Feustel die von ihm erreichte absolute Genauigkeit auch auf $^1/_2$ Proz.

4. *Der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung des reinen Wassers.* — Um die Oberflächenspannung der Salzlösungen auf Wasser von gleicher Temperatur beziehen zu können, wurde die Oberflächenspannung des reinen Wassers zwischen 0° und 30° in passenden Intervallen ermittelt.

Der Apparat bedingte in seiner ursprünglichen Form, daß stets Luft von Zimmertemperatur in die zu untersuchende Flüssigkeit eingeblasen wird. Da nun für den jeweils abgelesenen Maximaldruck lediglich die Temperatur maßgebend ist,

welche an der Oberfläche der Luftblase herrscht, so schien es mir bedenklich, Luft von wesentlich anderer Temperatur als der der zu untersuchenden Flüssigkeiten einzublasen. Außerdem sollte die Luft bei dieser Temperatur mit Wasserdampf gesättigt sein. Zu diesem Zweck wurde das sonst gebrauchte Platinröhrchen durch die in Fig. 2 abgebildete Vorrichtung ersetzt. Die Luft war so gezwungen, langsam durch das kleine Gefäß *G*, das bis zur Höhe der Linie *a a* mit Wasser gefüllt war, zu streichen und sich hierbei mit Wasserdampf zu sättigen, sowie jedenfalls nahezu die Temperatur des zu untersuchenden Wassers anzunehmen. Man darf wohl voraussetzen, daß hierbei von wesentlichen Temperaturdifferenzen zwichen der Oberfläche der Luftblase und dem in der Nähe befindlichen Thermometer nicht mehr die Rede sein kann.

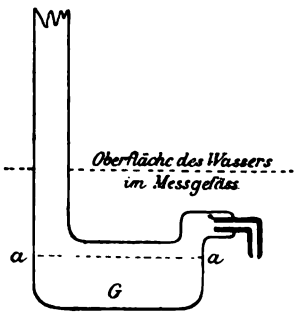


Fig. 2.

Unmittelbar vor jeder Messung wurde die Temperatur im Meßgefäß durch einen kleinen aus dünnem Platinblech gefertigten Schraubenrührer ausgeglichen. Ebenso wurde in dem Bade, welches das Meßgefäß umgab, passend gerührt. Das Meßgefäß war durch Blei hinreichend beschwert, um trotz des von der Badflüssigkeit herrührenden Auftriebes fest stehen zu bleiben.

Tabelle 1.

t	p	R	Δ
0,9°	75,48	75,47$_5$	+0,005
5,0	74,85	74,87$_1$	−0,021
11,0	73,98	73,97$_8$	+0,002
14,8	73,42	73,40$_6$	+0,014
19,0	72,74	72,76$_5$	−0,025
24,6	71,92	71,90$_4$	+0,016
29,5	71,13	71,14$_6$	+0,016

Mittlerer Fehler = ± 0,022 = ± 0,03 Proz.

Im vorstehenden sind in willkürlichen Einheiten die Werte des Maximaldruckes $\bar{p}$ bei den betreffenden Temperaturen angegeben. Die Temperaturen mögen auf 0,1 bis 0,2° richtig

sein. Unter „R“ sind die nach der Ausgleichungsrechnung erhaltenen Werte und unter Δ die Differenzen Beobachtung–Rechnung aufgeführt.

Die Beobachtungen lassen sich darstellen durch

$$p = 75{,}604 - 0{,}145685\,t - 0{,}00019144\,t^2.$$

Mithin ist die Oberflächenspannung bei t^0 gleich α_t ausgedrückt durch die bei 0^0 gleich α_0 im Intervall von 0^0 bis 30^0 gegeben durch den Ausdruck:

$$\alpha_t = \alpha_0\{1 - 0{,}00190179\,t - 0{,}0000024991\,t^2\}.$$

Es ergibt sich hieraus für 18^0 der Temperaturkoeffizient 0,001992, also merklich kleiner als der von Timberg[1]) aus seinen Messungen an Blasen abgeleitete (0,002208); wohl aber stimmt der aus den Zahlen Volkmanns[2]) abgeleitete Wert 0,00200 sehr gut mit dem meinen überein. An fallenden Tropfen habe ich seinerzeit aus gelegentlichen Messungen die Werte erhalten zwischen

13,5 und 18,2°	. . . .	0,00198
18,2 und 22,0°	. . . .	0,00215. Timberg gibt hier 0,002536.

5. *Die Oberflächenspannung des reinen Wassers.* Zu Beginn und Ende der Messungen an den Lösungen eines jeden Salzes wurde die Oberflächenspannung des reinen Wassers bestimmt. Diese Werte sind in Tab. 2 in der Reihenfolge zusammengestellt, wie sie erhalten wurden und zwar sind alle Werte mit dem Temperaturkoeffizienten 0,2 Proz. auf 17^0 umgerechnet. Die Beobachtungstemperaturen schwanken zwischen etwa 14,5 und 18^0. Als Einheit gilt Milligramm und Millimeter.

Tabelle 2.

	Aus den Messungen für			Aus den Messungen für	
	NaCl	7,833 mg/mm		Na_3PO_4	7,780 mg/mm
I	$CuSO_4$	7,799	II	NH_4Cl	7,778
	$FeSO_4$	7,798		Na_2CO_3	7,784
	K_2SO_4	7,804		K_2CO_3	7,788
	Na_2SO_4	7,796		$Pb(NO_3)_2$	7,779
	KCl	7,806		$NaNO_3$	7,785
	$ZnSO_4$	7,801		KNO_3	7,787
	$MgSO_4$	7,794		$(NH_4)_2SO_4$	7,785
				NH_4NO_3	7,785

1) G. Timberg, Wied. Ann. **30.** p. 558. 1887.
2) P. Volkmann, Wied. Ann. **61.** p. 483. 1895.

Der bei den ersten Messungen — an NaCl — gewonnene Wert ist offenbar zu groß. Vernachlässigt man ihn, so stimmen die Einzelwerte jeder der beiden Gruppen I und II gut miteinander überein. Zwischen beiden Gruppen wurde das Platinröhrchen in eine neue Glasröhre eingeschmolzen, ohne daß an der zur Messung dienenden Kante irgend ein Eingriff erfolgte. Gleichwohl scheint sich doch etwas verändert zu haben, denn man erhält folgende Mittelwerte:

Gruppe I	Gruppe II
7,800 ± 0,004 mg/mm	7,783 ± 0,004 mg/mm

Der kleinste Wert von I ist 7,794, der größte von II 7,788; der Unterschied scheint also nicht ein bloß zufälliger zu sein. Da er aber mit dem Betrag von 0,1 Proz. unterhalb der Grenze bleibt, innerhalb deren die Apparatenkonstante (vgl. oben § 3) verbürgt ist, so ist er für den absoluten Betrag hier belanglos.

Die Oberflächenspannung des reinen Wassers ist mithin bei 17° gefunden zu 7,792 mg/mm, also gemäß § 4

bei 18° zu 7,777 mg/mm,
bei 0° zu 8,059 mg/mm.

Vergleicht man diesen Wert mit früheren[1]), so erscheint er größer als fast alle anderen, wesentlich größer als die in sich so sehr gut übereinstimmenden Werte Volkmanns. Am nächsten steht der von L. Grunmach[2]) zuletzt angegebene Wert für 19,1° 7,67 mg/mm, was also für 17° 7,70 ergibt; immerhin beträgt die Differenz noch reichlich 1 Proz.; übrigens weichen die Grunmachschen Werte untereinander auch um diesen Betrag ab.

6. Für die Messungen bildete sich im Laufe der Untersuchung folgendes Verfahren aus: Es wurde mit Hilfe der Schraube c[3]) der scharfe untere Rand des Platinröhrchens in Kontakt mit der Oberfläche der Flüssigkeit gebracht, die Einstellung abgelesen und hierauf die Schraube um 400 Teile nach unten gedreht (bei den Messungen in § 4 um 1200 Teile).

1) Eine Zusammenstellung bis 1902 findet sich bei A. Kalähne, Ann. d. Phys. 7. p. 468. 1902.

2) L. Grunmach, Ann. d. Phys. 9. p. 128. 1902.

3) R. Feustel, Ann. d. Phys. 16. p. 71. 1905.

Es wurde so die zu untersuchende Stelle der Flüssigkeit von der Oberfläche entfernt, was wohl die Temperaturbestimmung genauer macht. Alsdann ließ man drei bis sechs Luftblasen sehr langsam sich bilden und maß jedesmal den Maximaldruck. Hierauf wurde die Schraube c bis oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche zurückgedreht, von neuem eingestellt etc. Es wurden so stets mehrere voneinander unabhängige Messungen angestellt.

Beim Übergang zu einer anderen Lösung wurde das Glasgefäß 3—4mal vorgespült und bei jeder einzelnen Spülung die neue Lösung 5—10mal in dem Platinröhrchen bis in das weitere Glasrohr auf und ab bewegt. Es ließ sich so erreichen, daß bei Wasser niemals Störungen, d. h. Unregelmäßigkeiten eintraten. Bei den Salzlösungen aber kam es zuweilen vor, daß die erste Messung auffallend abweichende Werte ergab, während alle folgenden untereinander sehr gut übereinstimmten; es kamen hierbei, wenn auch während des Verlaufes aller Messungen nur etwa dreimal, Differenzen bis zu $^1/_3$ Proz. des gemessenen Betrages des Maximaldruckes vor, während sonst die Einzelablesungen nur um etwa 0,02 bis 0,03 mm bei 60 mm Länge der Wassersäule im Manometer vom Mittelwert abwichen. Eine Erklärung hierfür sowie für eine scheinbare zeitliche Änderung der Oberflächenspannung einer Salzlösung (NH_4NO_3) vermag ich heute noch nicht zu geben.

Bei der Berechnung sind folgende Korrektionen berücksichtigt: 1. Sinken der Oberfläche im weiteren Schenkel des Manometers; sie beträgt 0,016 mm für 1 mm abgelesenen Druckes im engeren Schenkel; 2. Dichte des Wassers im Manometer; 3. Dichte der untersuchten Flüssigkeit; es ist hierbei aber das quadratische Glied vernachlässigt, da es das Resultat weit unterhalb der Fehlergrenze beeinflußt, und nach der Formel[1])

$$\alpha = \frac{r}{2}\bar{p} - \tfrac{1}{3}sr^2$$

gerechnet, worin r der Radius des Platinröhrchens, $\bar{p}$ der korrigierte Maximaldruck, s die Dichte der untersuchten Flüssigkeit ist. Die Rechnungen sind mit einer Dezimale mehr als angegeben, durchgeführt. Daraus mögen sich an einzelnen

1) M. Cantor, Wied. Ann. 47. p. 399. 1892.

Stellen kleine Differenzen in der letzten angegebenen Ziffer ergeben.

Die Gehalte der untersuchten Ausgangslösungen sind in untenstehender Tab. 3 zusammengestellt mit den spezifischen Gewichten. Eingeklammerte Werte sind aus den nebenstehenden an Hand der Tabellen in Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, berechnet. Die Gehalte m geben die Grammäquivalente bei 18° im Liter der Lösung an. Die spezifischen Gewichte der Lösungen von NH_4NO_3, $NaNO_3$ und $(NH_4)_2SO_4$ sind mit einem großen Pyknometer[1]), die übrigen mit einer kleinen Mohrschen Wage bestimmt.

Tabelle 3.

	$s_{18°/4°}$	$m_{18°}$
NH_4Cl	1,0690	(4,864)
$NaCl$	(1,149)	4,006
KCl	(1,180)	3,000
NH_4NO_3	1,225815	7,5
$NaNO_3$	1,262820	5,063
KNO_3	1,180	2,175
$\frac{1}{2}(NH_4)_2SO_4$	1,171066	5,285
$\frac{1}{2}Na_2SO_4$	1,1001	(1,682)
$\frac{1}{2}K_2SO_4$	(1,066)	1,000
$\frac{1}{2}Na_2CO_3$	1,1348	(2,728)
$\frac{1}{2}K_2CO_3$	1,3292	(6,291)
$\frac{1}{3}Na_3PO_4$	1,0737	1,2563
$\frac{1}{2}MgSO_4$	1,2297	(4,262)
$\frac{1}{2}FeSO_4$	(1,202)	3,000
$\frac{1}{2}CuSO_4$	1,1770	(2,325)
$\frac{1}{2}ZnSO_4$	1,2753	(3,641)
$\frac{1}{2}Pb(NO_3)_2$	1,1786	1,307

Die verdünnten Lösungen wurden mit Pipetten und Me[illegible]kolben aus den Ausgangslösungen hergestellt. Da die Gehal[illegible]nur zur Berechnung des Wertes ω/m nötig waren, so ist b[illegible]Angabe aller Konzentrationen immer angenommen, die Lösu[illegible]

1) C. Forch, Boltzmann-Festschrift p. 696. 1904.

18°. Bei den Verdünnungen wurde darauf geachtet, daß Temperatur des Wassers, der Ausgangslösung sowie der ehenden Lösung im Kolben ungefähr gleich war.
Nachstehend sind alle Beobachtungen wiedergegeben. Es ıten:

m den Gehalt an Grammäquivalent im Liter der Lösung,
t die Temperatur,
α_t die Oberflächenspannung in mg/mm bei $t°$,
ω_t die Differenz $(\alpha_{\text{Lösung}} - \alpha_{\text{Wasser}})$ bei $t°$,
ω/m und $100\frac{\omega}{\alpha \cdot m}$ beziehen sich gleichfalls auf $t°$.
Die Klammern deuten an, welche Konzentrationen zur Bildung der Σm-Werte vereinigt wurden.

Tabelle 4.

t	α_t	ω_t	ω/m	$100\frac{\omega}{\alpha \cdot m}$	$\frac{\Sigma\omega}{\Sigma m}$
		NH_4Cl.			
16,3°	8,537	0,746	0,153₄	1,797	
16,8	8,387	0,603	0,153₈	1,832	
16,3	8,267	0,474	0,151₀	1,827	0,152₈
15,9	8,165	0,367	0,150₉	1,848	
15,9	8,045	0,247	0,152	1,89	
16,0	7,884	0,088	0,150	1,90	
		NaCl.			
14,0	8,589	0,702	0,175₂	2,04	
15,0	8,428	0,562	0,175	2,07	
14,2	8,236	0,360	0,173	2,10	0,175
14,9	8,138	0,271	0,169	2,07	
14,6	7,967	0,095	0,194	2,33	
		KCl.			
16,9	8,241	0,434	0,144₇	1,760	
17,5	8,100	0,301	0,142	1,753	
17,0	8,055	0,249	0,145	1,802	0,143₇
16,8	8,012	0,203	0,142	1,773	
15,4	7,977	0,146	0,145	1,82	
15,4	7,919	0,087	0,144	1,82	
		NH_4NO_3.			
15,5	8,745	0,937	0,124₈	1,428	
14,5	8,487	0,663	0,119	1,405	
15,0	8,252	0,436	0,116	1,408	0,121₂
14,7	8,047	0,226	0,125	1,55	
14,5	7,941	0,117	0,124	1,56	

Tabelle 4 (Fortsetzung).

m	t	α_t	ω_t	ω/m	$100\frac{\omega}{\alpha . m}$	$\frac{\Sigma\omega}{\Sigma m}$
			$NaNO_3$.			
5,063	15,2	8,508	0,693	0,1369	1,609	0,135
3,927	16,4	8,325	0,529	0,1347	1,618	
3,003	15,2	8,224	0,409	0,1362	1,656	
2,557	15,4	8,153	0,341	0,1334	1,636	
1,998	15,4	8,082	0,270	0,1352	1,67	
1,528	15,6	8,020	0,211	0,1381	1,72	
			KNO_3.			
2,175	15,7	8,065	0,257	0,1182	1,466	0,120
1,752	15,9	8,010	0,205	0,1170	1,46	
1,260	15,6	7,970	0,159	0,126	1,58	
0,875	15,7	7,916	0,108	0,123	1,55	
			$\frac{1}{2}(NH_4)_2SO_4$.			
5,285	15,0	8,565	0,749	0,1416	1,651	0,133
4,100	15,8	8,351	0,547	0,1335	1,600	
3,180	15,4	8,229	0,419	0,1315	1,595	
2,135	15,3	8,089	0,278	0,1305	1,62	
1,274	15,2	7,984	0,171	0,134	1,68	
1,061	14,9	7,966	0,149	0,140	1,76	
0,881	15,1	7,939	0,125	0,142	1,79	
			$\frac{1}{2}Na_2SO_4$.			
1,682	16,7	8,025	0,224	0,133	1,66	0,137
1,121	17,2	7,937	0,144	0,128	1,65	
0,566	17,0	7,885	0,089	0,157	1,99	
0,336	16,4	7,857	0,052	0,155	1,97	
			$\frac{1}{2}K_2SO_4$.			
1,000	16,2	7,948	0,132	0,132	1,66	0,1
0,867	16,7	7,918	0,109	0,126	1,59	
0,667	17,1	7,882	0,080	0,120	1,56	
0,500	17,0	7,869	0,065	0,130	1,65	
0,337	17,0	7,839	0,035	0,105	1,34	
0,200	16,9	7,825	0,019	0,095	1,21	

Tabelle 4 (Fortsetzung).

	t	a_t	ω_t	$\cdot \omega/m$	$100\frac{\omega}{a \cdot m}$	$\frac{\Sigma\omega}{\Sigma m}$
			$\frac{1}{2}Na_2CO_3$.			
8	15,8°	8,175	0,372	0,1364	1,670	
8	15,6	8,106	0,300	0,1365	1,682	
4	15,5	8,050	0,242	0,138	1,71	0,137
2	15,2	8,013	0,200	0,137	1,71	
1	15,3	7,961	0,150	0,136	1,71	
			$\frac{1}{2}K_2CO_3$.			
1	17,5	9,065	1,283	0,2039	2,249	
3	18,5	8,583	0,816	0,1815	2,168	
5	17,7	8,375	0,596	0,1662	1,984	
8	17,6	8,052	0,277	0,146	1,81	
7	16,6	8,004	0,214	0,142	1,77	
			$\frac{1}{3}Na_3PO_4$.			
6	16,8	7,913	0,130	0,108	1,80	
5	16,5	7,895	0,107	0,106	1,34	0,106
8	16,1	7,888	0,090	0,108	1,86	
			$\frac{1}{2}MgSO_4$.			
2	15,9	8,346	0,534	0,1253	1,500	
5	15,8	8,194	0,381	0,113	1,38	
2	15,7	8,088	0,273	0,104	1,29	0,108
1	16,0	8,035	0,224	0,103	1,28	
9	15,8	7,948	0,135	0,106	1,33	
			$\frac{1}{2}ZnSO_4$.			
1	16,3	8,216	0,404	0,111	1,35	
3	15,5	8,120	0,296	0,102	1,25	
1	16,0	8,077	0,260	0,100	1,24	
0	16,2	8,021	0,208	0,100	1,25	0,099
4	15,8	7,980	0,161	0,093	1,16	
2	15,9	7,927	0,109	0,100	1,27	
0	15,9	7,888	0,070	0,096	1,22	
			$\frac{1}{2}FeSO_4$.			
0	16,6	8,075	0,271	0,0903	1,112	
9	17,1	8,011	0,214	0,0877	1,094	
0	16,7	7,977	0,174	0,0870	1,09	
5	17,2	7,934	0,139	0,0920	1,16	0,0894
1	16,9	7,907	0,106	0,085	1,08	
0	17,0	7,891	0,093	0,092	1,16	
0	16,7	7,861	0,058	0,097	1,23	

Tabelle 4 (Fortsetzung).

m	t	α_t	ω_t	ω/m	$100\frac{\omega}{\alpha \cdot m}$	$\frac{\Sigma\omega}{\Sigma m}$
			$\frac{1}{2}CuSO_4$.			
2,325	17,7	8,010	0,223	0,095₉	1,195	
1,860	17,7	7,967	0,177	0,095₂	1,20	
1,550	17,7	7,942	0,155	0,100	1,26	0,097₂
1,162	16,2	7,921	0,112	0,096	1,22	
0,558	16,6	7,860	0,056	0,100	1,28	
0,350	16,4	7,835	0,037	0,107	1,36	
			$\frac{1}{2}Pb(NO_3)_2$.			
1,307	15,9	7,923	0,130	0,100	1,26	
1,024	16,1	7,893	0,103	0,101	1,28	
0,915	16,2	7,891	0,099	0,108	1,37	0,103
0,780	16,1	7,875	0,082	0,105	1,33	
0,515	15,9	7,847	0,053	0,103	1,32	

7. *Diskussion.* Um die Genauigkeit beurteilen zu können, welche die Beobachtungen etwa haben, seien einige Reihen beliebig herausgegriffen. Bildet man für $\frac{1}{2}FeSO_4$ den Wert $\Sigma\omega/\Sigma m$, so erhält man 0,089₄; berechnet man nun unter der Annahme, daß ω eine lineare Funktion von m sei, rückwärts die Werte von ω für die einzelnen Gehalte und vergleicht man damit die beobachteten Werte, so erhält man folgende Tabelle.

$\frac{1}{2}FeSO_4$ $\frac{\omega}{m}$.

Beobachtet	Berechnet	$\Delta = B - R$
0,271	0,268	+0,003
0,214	0,218	−0,004
0,174	0,179	−0,005
0,139	0,135	+0,004
0,106	0,111	−0,005
0,093	0,090	+0,003
0,058	0,054	+0,004

Die Abweichungen betragen im Mittel 0,004 mg/mm, also bezogen auf den Mittelwert von $\alpha = 7{,}9$ etwa 0,05 Proz.

Bei NH_4Cl sind die in gleicher Weise berechneten

$$\Delta = +4,\ +3,\ -4,\ -4,\ +0,\ +1 \cdot 10^{-3},$$

bei $\frac{1}{2}CuSO_4$

$$\Delta = -5,\ -4,\ +4,\ -1,\ +2,\ +3 \cdot 10^{-3}.$$

Es folgt hieraus, daß mit dem benutzten Instrumentarium die Oberflächenspannungen von Salzlösungen sich unter mittleren, nicht ungünstigen Verhältnissen mit einem Fehler von etwa $^1/_2$ Promille beobachten lassen, natürlich nur relativ, d. h. abgesehen von der Bestimmung der Instrumentenkonstanten. Nimmt man als Mittelwert von ω/m ungefähr 0,160, so würde also bereits bei einer Konzentration von $m = 2$ ω/m nur noch auf 0,004/0,320 d. h. auf $^1/_{80}$ und bei $m = 1$ nur noch auf $^1/_{40}$ seines Wertes genau sein. Es ergibt sich hieraus, daß bei Anwendung des benutzten Instrumentariums für die Konzentrationen die untere Grenze etwa bei $m = ^1/_2$ normal liegt, da die an geringeren Salzgehalten gewonnenen Werte nicht mehr die wünschenswerte Genauigkeit aufweisen, denn schon für $m = 1$ dürften Fehler von 8 Proz. in ω/m, einen minder günstigen Fall vorausgesetzt, vorkommen. In den meisten Fällen bin ich noch nicht bis zu dieser unteren Grenze für m gegangen, sondern habe dort, wo die Löslichkeit des betreffenden Salzes die Messung an höheren Konzentrationen zuließ, früher abgebrochen.

Unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen ergibt sich, daß für die meisten Salze innerhalb der Konzentrationsgrenzen ω/m konstant, also ω lineare Funktion von m ist. Nur NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, K_2CO_3, $MgSO_4$ und $ZnSO_4$ zeigen eine mehr oder weniger hervortretende Abhängigkeit in ω/m von der Konzentration und zwar nimmt unter den hier vorliegenden Versuchsbedingungen ω/m mit *wachsender* Verdünnung *ab*; besonders deutlich tritt dies bei K_2CO_3 hervor. — Die Größe $\omega/\alpha.m$ nimmt im allgemeinen mit wachsender Verdünnung demgemäß zu. Bei K_2CO_3 liegt auch hier eine gut merkbare Abnahme vor. Daß das Verhalten dieses Salzes nicht in Beobachtungsfehlern zu suchen ist, dürfte folgender Vergleich mit anderen Versuchsresultaten erhärten. Rechnet man die von Volkmann[1]) gefundenen Zahlen auf Grammäquivalente im Liter und auf den Wert 7,77 mg/mm für die Oberflächenspannung des reinen Wassers bei 18° um, so erhält man folgende Werte.

1) P. Volkmann, Wied. Ann. 17. p. 375. 1882. Die beiden dort gegebenen Beobachtungsreihen sind, da sie l. c. unter Gruppe II fallen, hier mit II a, II b bezeichnet.

Tabelle 5.

$\frac{1}{2}K_2CO_3$.

Volkmann				F.	
Reihe IIa		Reihe IIb			
m	ω/m	m	ω/m	m	ω/m
		8,10	0,240		
6,95	0,211	6,13	0,218	6,29	0,204
4,95	0,181	3,96	0,181	4,48	0,182
2,74	0,167	2,14	0,151	3,58	0,166
1,39	0,164	0,98	0,139	1,90	0,146
0,67	0,155			1,52	0,142

Eine graphische Darstellung liefert aus „Volkmann IIa" für $m = 1$ den Wert $\omega/m = 0{,}160$, aus IIb $\omega/m = 0{,}140$, aus meinen Zahlen $\omega/m = 0{,}138$; für $m = 6$ erhält man etwa 0,205, 0,215, 0,200. Die meisten anderen Salze konnten bei weitem nicht bis zu jenen Konzentrationen untersucht werden, aber der Unterschied gegenüber NaCl, $NaNO_3$ und NH_4Cl ist offenkundig. Inwieweit es sich hier um eine nur einzelnen Salzen oder Gruppen von solchen zukommende Eigenschaft handelt, kann vorläufig nicht entschieden werden.

Um vergleichbare und möglichst verbürgte Werte von ω/m zu erhalten, wurden bei allen Salzen alle ω- und alle m-Werte addiert und so der Wert $\Sigma\omega/\Sigma m$ gebildet. Ausnahmen wurden nur gemacht außer für K_2CO_3 für $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$ und $ZnSO_4$, indem hier jedesmal die stärksten Konzentrationen bei der Mittelbildung ausgeschlossen wurden, da für diese ω offenbar nicht mehr lineare Funktion von m ist.

In ähnlicher Weise wurden die Resultate anderer Autoren an Alkalisalzen behandelt. Die nötigen Umrechnungen waren folgende: 1. Rother und P. Volkmann geben die Konzentrationen y als Anzahl der Salzäquivalente, die mit 100 Äquivalenten Wasser gemischt sind; bedeutet σ die Dichte und A das Äquivalentgewicht des gelösten Salzes, so ist

$$m = 1000 \frac{S}{100 + S} \cdot \frac{\sigma}{A};$$

2. da die zugrunde gelegten Werte der Oberflächenspannung des reinen Wassers bei den verschiedenen Beobachtern verschieden sind, so mußte auch hierfür eine Umrechnung erfolgen und zwar müssen die Zahlen der anderen Beobachter mit dem Verhältnis von 7,78 zu dem Wert der von jenen beobachteten Oberflächenspannung des reinen Wassers bei 18° multipliziert werden.

Tabelle 6.

$\frac{\Sigma\omega}{\Sigma m} \cdot 10^3$.

	Cl	NO_3	$\frac{1}{2}SO_4$	$\frac{1}{2}CO_3$
		NH_4.		
Vo.	145	—	—	—
Wh.	150	—	—	—
Fch. Bl.	153	*29* 124	*20* 133	—
		Na.		
Ro.	164	—	*29* 135	—
Vo.	182	*50* 132	*40* 142	*16* 106
Fch. Tr.	171	*49* 122	*39* 132	—
Fch. Bl.	175	*39* 136	*38* 137	*39* 136
Wh.	205	*47* 158	*43* 162	—
		K.		
Ro.	172	—	*21* 151	—
Vo.	169	*60* 109	*32* 137	*29* 140[1]
Fch. Bl.	144[2]	*24* 120	*21* 123	*6* 138
Wh.	194	*39* 155	*38* 156	—

Ro. = Rother, Wied. Ann. 21. p. 586. 1884. — Vo. = P. Volkmann, Wied. Ann. 17. p. 374. 1882. — Wh. = W. H. Whatmough, Zeitschr. f. phys. Chem. 39. p. 154. 1902. — Fch. Tr. = C. Forch, Wied. Ann. 67. p. 810. 1899; Tr. = Tropfenmethode, Bl. = Blasenmethode.

Während die Übereinstimmung der Werte von Volkmann und Rother mit den meinen zwar keine besonders gute, so doch aber in den meisten Fällen eine einigermaßen befriedigende zu nennen ist, sind die aus Whatmoughs Angaben berechneten Zahlen stets größer als irgend eine andere Angabe für

1) Nur die mit $y = 8{,}607$ beginnende Reihe, l. c. p. 375, ist benutzt worden.

2) Alle Ausgangslösung war verbraucht; die hier sehr wünschenswerte Kontrolle des Gehaltes dieser Lösung war also leider unmöglich.

das betreffende Salz. Jedenfalls weichen die drei von mir seinerzeit aus Versuchen an fallenden Tropfen abgeleiteten Werte — NaCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4 — nicht mehr von den jetzt aus den Beobachtungen an Blasen erhaltenen ab, als die Versuche verschiedener Autoren untereinander. Soweit also bei diesen Angaben von Naturkonstanten überhaupt gesprochen werden darf, wird man es auch bei den aus dem Tropfengewicht gewonnenen Oberflächenspannungen tun dürfen.[1])

Es mag vielleicht befremdlich erscheinen, daß in diese Zusammenstellung keine Messungen an Salzlösungen nach der Methode der Oberflächenwellen aufgenommen sind, obwohl solche vorliegen und zwar von Ochsé[2]) an Chloriden, von Brümmer[3]) an Sulfaten und von Dorsey[4]) an verschiedenen anorganischen Salzen. Die von Ochsé und Brümmer gefundenen Resultate nehmen eine Ausnahmestellung allen anderen Arbeiten gegenüber ein. Berücksichtigt man bei den von W. Ochsé gegebenen Werten die Dichte — in der Arbeit selbst ist mit Oberflächenspannung (T) die Hälfte des Wertes bezeichnet, den man früher allgemein spezifische Kohäsion (a^2) nannte —, so ist bei den Chloriden von Na, K, NH_4, Ca, Ba und Mg stets die Oberflächenspannung *kleiner* als bei reinem Wasser. A. Brümmer findet nur bei $MnSO_4$, $NiSO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$ die Oberflächenspannung mit der Konzentration stetig zunehmend, bei Na_2SO_4 ist sie fast unabhängig von dem Salzgehalt, bei $CuSO_4$, $FeSO_4$, $ZnSO_4$ nimmt sie zuerst ab, erreicht ein Minimum und wird dann erst größer als die des reinen Wassers, bei $MgSO_4$ ist sie anfangs unabhängig vom Gehalt und nimmt dann zu, bei K_2SO_4 und $CaSO_4$ nimmt sie stets

1) *Anmerkung bei der Korrektur:* Aus der mir nachträglich zugänglich gewordenen Abhandlung von C. E. Linebarger (Journ. americ. chem. soc. 21. p. 411. 1899) ergibt sich für NaCl 177 und für KCl unter Verwertung der Konzentrationen bis $m = 3{,}57$ einschließlich 174. Bildet man die einzelnen ω/m, so erkennt man, daß die erreichte Genauigkeit die l. c. gezogenen Schlüsse wenig verbürgt. Denn nur bei LiCl entspricht die graphische Darstellung ungezwungen einem stetigen Anwachsen von ω/m mit wachsendem m. Bei NaCl und KCl gehen die ω/m zuerst herab und dann hinauf.

2) W. Ochsé, Exners Rep. 26. p. 641. 1890.

3) A. Brümmer, Dissert. Rostock 1902.

4) N. E. Dorsey, Phil. Mag. 44. p. 367. 1897.

ab. Da sich in den betreffenden Arbeiten keinerlei Erklärung für diese absolute Diskrepanz fast aller Resultate gegenüber allen anderen Beobachtern findet, so müssen sie vorläufig aus einer Vergleichung ausscheiden und zwar um so mehr, als die an dritter Stelle erwähnte Arbeit von Dorsey, wenigstens soweit der Gang der Kurven in Betracht kommt, mit den aus der Steighöhenmethode, an Tropfen und Blasen gefundenen Werten übereinstimmt und damit den Beweis liefert, daß sich auch mit Kapillarwellen an wässerigen Salzlösungen Werte der Oberflächenspannung erhalten lassen, die mit den anderweit gewonnenen nicht in vollkommenem Widerspruch stehen.

Unter sich aber sind die von Dorsey bis zu Konzentrationen von etwa $m = 1{,}0$ (meist aber an Lösungen von geringerer Konzentration) gewonnenen Zahlen so wenig übereinstimmend, daß sie nur als eine Annäherung an die Wahrheit betrachtet werden dürfen. Als Beleg dessen seien einige Zahlen für NaCl-Lösungen herausgegriffen, da für diese von Dorsey sieben Beobachtungsreihen vorliegen. Berücksichtigt man nur die Konzentrationen von $m = 0{,}5$ an aufwärts, so findet man, daß z. B. in Reihe 6 die Werte für ω/m schwanken zwischen 1,71 und 2,73 Dyn, in Reihe 7 zwischen 1,65 und 2,07 Dyn, nur Reihe 5 gibt Werte, die untereinander keine großen Differenzen zeigen. Umgerechnet auf die hier zugrunde liegenden Einheiten ergibt sich nach Dorsey als Mittel aus all seinen Beobachtungen oberhalb $m = 0{,}5$ $\omega/m = 0{,}192$.

Da für die übrigen Salze die Verhältnisse ähnlich liegen — schon die graphische Darstellung l. c. p. 389 zeigt dies — so konnte ich die Dorseyschen Zahlen hier nicht weiter verwerten.

Bildet man innerhalb der horizontalen Reihen in Tab. 6 die Differenzen gegen die Chloride, die in *Kursiv* Schrift beigefügt sind, so zeigen sich gewisse Regelmäßigkeiten; man darf aber wohl vorläufig, so lange nicht ein größeres und vor allem ein durchaus einwandfreies Beobachtungsmaterial vorliegt, hier nicht mit Schlußfolgerungen einsetzen, die sich womöglich doch nicht aufrecht erhalten lassen. Denn je mehr man sich in die bis jetzt über die Oberflächenspannung vorliegenden Zahlen vertieft, um so mehr erkennt man, daß wir hier weit — vielleicht weiter als auf irgend einem anderen Gebiet der Physik — von

einem sicheren Wissen entfernt sind. Solange noch zwei Methoden, die beide theoretisch scheinbar einwandfrei sind — Kapillarwellen und Blasen an scharfen Kanten — ω mit *verschiedenem Vorzeichen* ergeben, ja solange *eine* und *dieselbe* Methode in den Händen verschiedener Beobachter dieses merkwürdige Resultat ergibt, ohne daß sofort von anderer Seite darauf hingewiesen wird, können wir von einer befriedigenden Lösung auch nur der grundlegenden Fragen nicht reden.

Darmstadt, Technische Hochschule, Juni 1905.

(Eingegangen 19. Juni 1905.)

11. *Über die Bestimmung es Selbstinduktionskoeffizienten von Solenoiden;* von *B. Strasser.*

In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat P. Drude[1]) nachwiesen, daß die nach der Stefanschen Formel abgeleiteten erte des Selbstpotentiales kurzer Solenoide mit wenigen indungen nicht mit den experimentell ermittelten Werten ereinstimmen, sondern eine Differenz bis zu 20 Proz. erben. Drude hatte mit *schnellen* Schwingungen gemessen; ersuche, die ich mit *langsamen* Schwingungen anstellte, führten enfalls zu denselben Resultaten. Demnach kann die Abichung nur darin ihren Grund haben, daß die Stefansche ormel auf Spulen mit wenigen Windungen nicht anwendbar ist.

Wegen der Bedeutung kleiner Selbstpotentiale für die nellen elektrischen Schwingungen erschien es wünschenswert, eine Formel, welche für Solenoide mit wenigen Windungen gilt, aufzustellen, und ihren Gültigkeitsbereich durch ersuche festzustellen.

Die Formel von Stefan[2]) lautet:

$$L = 4\pi a n^2 \left[\left(1 + \frac{3b^2 + c^2}{96 a^2}\right) \ln \cdot \frac{8a}{\sqrt{b^2 + c^2}} - y_1 + \frac{b^2}{16 a^2} \cdot y_2\right].$$

erin bedeuten L den Selbstinduktionskoeffizienten des Soleides, a den mittleren Radius, n die Anzahl der Drahtndungen, b die Länge, c die Höhe (Dicke des Spulendrahtes) r Spule. y_1 und y_2 sind Größen, die von c/b abhängig sind; re Werte sind aus einer von Stefan berechneten Tabelle entnehmen.

Bei der Aufstellung seiner Formel macht Stefan die oraussetzung, daß der Querschnitt des von dem Metall der rahtwindungen erfüllten Ringes ein Rechteck ist. Diese oraussetzung trifft annähernd nur bei Spulen zu mit sehr

1) P. Drude, Ann. d. Phys. 9. p. 601. 1902.
2) J. Stefan, Wied. Ann. 22. p. 107. 1884.

vielen engen Windungen. In diesem Falle gibt die Formel auch genügend genaue Werte der Selbstinduktion. Anders hingegen verhält es sich bei Spulen mit wenigen oder gar nur zwei Windungen. Die Gestalt des Querschnittes weicht dann erheblich von einem Rechteck ab. Der Querschnitt besteht aus zwei oder mehreren nebeneinanderliegenden Kreisen. Auch sind die Werte für b und c nicht genau zu definieren. Drude nimmt die Länge b an als die Entfernung vom Mittelpunkt des ersten bis zum Mittelpunkt des letzten Drahtquerschnittes, in der Fig. 1 gleich AB. Dabei werden die Teile des Drahtes außerhalb AA_1 und BB_1 nicht mit berücksichtigt. Die Höhe setzt Drude gleich BB_1, was offenbar ebenfalls nicht den tatsächlichen Verhältnissen entspricht.

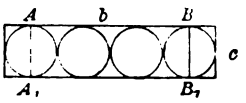


Fig. 1.

Aufstellung der Formel.

Wir denken uns die Spule in einzelne Kreise zerlegt und berechnen nach den bekannten Maxwellschen Formeln deren Selbstpotentiale und gegenseitige Induktionskoeffizienten. Die Summe aller dieser Größen gibt das Selbstpotential eines Solenoides. Als Fehlerquelle bleibt der Umstand übrig, daß die Kreise nicht vollständig geschlossen sind. Wie weit das die Ergebnisse beeinflußt, wird noch später gezeigt werden.

Im folgenden bezeichnet n die Anzahl der Windungen, $2r$ den mittleren Durchmesser der Spule, g die Ganghöhe der Spule und ϱ die Dicke des Spulendrahtes. Dann ist das Selbstpotential eines Kreises

$$L = 4\pi r\left(\ln\frac{r}{\varrho} + 0{,}333\right).$$

Der gegenseitige Induktionskoeffizient zweier gleicher, koaxialer Kreise im Abstande m ist:

$$M = 4\pi r.\left\{1 + \frac{3m^2}{16r^2} + \cdots\right\}\ln\frac{8r}{m} + 4\pi r\left\{-2 - \frac{1}{16}\frac{m^2}{r^2} + \cdots\right\}.$$

Die vorkommenden Logarithmen sind natürliche Loga-

rithmen. Besteht das Solenoid aus n Windungen, so ist der Abstand der einzelnen Windungskreise voneinander

$$ng, \quad (n-1)g, \quad (n-2)g, \ldots, \quad g.$$

Wir führen zunächst die Beschränkung ein, daß die Potenzen von m/r zu vernachlässigen sind. Dann wird die Gesamtinduktion:

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} L = 4\pi r n \left(\ln \frac{r}{\varrho} + 0{,}333\right) + 4\pi r \Big\{ (2n-2)\left(\ln \frac{8r}{g} - 2\right) + \ldots \\ + [2n - (2n-2)]\left(\ln \frac{8r}{(n-1)g} - 2\right)\Big\}. \end{aligned} \right.$$

Die Formel läßt sich durch einige Umformungen vereinfachen, und man erhält schließlich

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} L = 4\pi r \left\{\left(\ln \frac{r}{\varrho} + 0{,}333\right) + n(n-1)\left(\ln \frac{8r}{g} - 2\right)\right. \\ \left. - 2\ln\left[(n-1)!\,.\,(n-2)!\ \ldots\right]\right\}. \end{aligned} \right.$$

Berücksichtigt man in dem Ausdruck für die gegenseitigen Induktionskoeffizienten noch die quadratischen Glieder von m/r, so erweitert sich die Formel (2) um folgende Glieder:

$$2\left\{(n-1)\left(\frac{3}{16}\frac{g^2}{r^2}\ln\frac{8r}{g}\right) + (n-2)\left(\frac{3}{16}\frac{4g^2}{r^2}\ln\frac{8r}{2g}\right) + \ldots \right.$$
$$\left. - \left[(n-1)\cdot\frac{1}{16}\frac{g^2}{r^2} + (n-2)\cdot\frac{1}{16}\frac{4g^2}{16r^2} + \ldots\right]\right\}.$$

Der Ausdruck läßt sich vereinfachen zu der Form

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} 2\cdot\frac{g^2}{16r^2}\left\{\left(3\ln\frac{8r}{g} - 1\right)\cdot\frac{n^2(n^2-1)}{12} - 3\left[(n-2)2^2\ln 2\right.\right. \\ \left.\left. + (n-3)3^2\ln 3 + \ldots + (n-1)^2\ln(n-1)\right]\right\}. \end{aligned} \right.$$

Die letzten Glieder in (2) und (3) sind nur von der Windungszahl n abhängig. Sie können daher ein für allemal berechnet und in einer Tabelle zusammengestellt werden.

Schreibt man daher:

$$2\,.\ln[(n-1)!\,(n-2)!\ldots = A$$

und

$$3\,[(n-2)\,2^2\ln 2 + (n-3)\,3^2\ln 3 + \ldots = B,$$

so erhält man für das Selbstpotential eines Solenoides

$$(4)\quad \begin{cases} L = 4\pi r \left\{ n\left(\ln \frac{r}{\varrho} + 0{,}333\right) + n.(n-1)\left(\ln \frac{8r}{g} - 2\right) - A \right. \\ \left. \qquad + \frac{g^2}{8r^2}\left[\left(3\ln \frac{8r}{g} - 1\right)\left(\frac{n^2(n^2-1)}{12}\right) - B\right]\right\}. \end{cases}$$

In der folgenden Tabelle sind die Größen A und B bis für 30 Windungen berechnet.

n	A	B	n	A	B
1	—	—	16	354,4	35 694
2	—	—	17	415,8	46 757
3	1,386	8,315	18	482,8	60 427
4	4,970	43,296	19	555,5	76 662
5	11,33	140,82	20	634,2	96 910
6	20,90	366,95	21	718,9	119 330
7	34,06	794,73	22	809,7	146 517
8	51,11	1499,55	23	906,6	178 140
9	72,32	2590,62	24	1009,8	217 338
10	97,92	4187,55	25	1119,4	259 868
11	128,17	6572,94	26	1235,4	305 044
12	168,14	9769,47	27	1357,9	359 767
13	202,1	14042,1	28	1487,0	421 788
14	248,2	19532,2	29	1618,1	491 819
15	298,6	26740,1	30	1765,4	570 515

Natürlich kann die Berechnung von A und B auf eine beliebige Anzahl von Windungen ausgedehnt werden.

Der Gültigkeitsbereich der Formel soll nun durch Messung einer Anzahl Selbstpotentiale festgestellt werden.

Experimentelle Prüfung der Formel.

Die Methode, nach der die Messungen ausgeführt wurden, war dieselbe, welche O. Prerauer[1]) und M. Wien[2]) zur Bestimmung kleiner Selbstpotentiale benutzt haben.

In der Wheatstoneschen Brücke wurde das zu messende Selbstpotential mit der etwa 10—30mal größeren, variablen Rolle verglichen, deren Wert dann wieder in einer zweiten Brückenanordnung mit einer bekannten Selbstinduktionsnormalie

1) O. Prerauer, Wied. Ann. 53. p. 772. 1894.
2) M. Wien, Wied. Ann. 53. p. 928. 1894.

(10^5 cm) bestimmt wurde. Als Stromquelle diente ein kleines Induktorium, und als Nullinstrument ein Telephon. Zweig 1 der ersten Brücke enthielt nur die zu messende Spule. Die Zweige 3 und 4 waren bifilar gewickelte Drähte; ihr Widerstandsverhältnis war nicht variabel. Die Abgleichung der Widerstände und der Selbstpotentiale wurde im Zweige 2 ausgeführt. Die Solenoide waren nicht aus massiven Drähten gewickelt, sondern bestanden aus einem Seil dünner, voneinander isolierter, gedrillter Drähte.[1]) Teils waren sie auf Holzkerne, teils auf Glasröhren gewickelt; an ihren Enden wurden sie durch Siegellack gehalten.

Um die Empfindlichkeit der Einstellung zu steigern, war durch geeignete Transformatoren bewirkt worden, daß der Widerstand des Hauptzweiges gleich dem im Brückenzweige war. Störende Induktionswirkungen wurden nach Möglichkeit dadurch vermieden, daß alle Leitungsdrähte bifilar geführt wurden. In bezug auf nähere Einzelheiten verweise ich auf die oben genannten Arbeiten.

Die ganze Versuchsanordnung wurde dadurch geprüft, daß das Selbstpotential von *Drahtkreisen* bestimmt und mit dem theoretischen Wert verglichen wurde. Die Abweichungen betrugen weniger als 1 Proz.

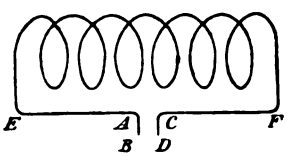


Fig. 2.

Bei den Messungen war es nötig, noch eine Korrektion einzuführen. Die Enden des Spulendrahtes müssen zum Anschluß an die Verzweigungspunkte der Brücke nach der Mitte der Spule zurückgeführt werden und dort, wie es die Fig. 2 andeutet, in zwei parallele Enden auslaufen. Die Selbstinduktion von AB und CD ist[2])

$$L' = 4\,l \ln \frac{d}{\varrho},$$

wenn l die Länge dieser Drahtenden, d ihren Achsenabstand und ϱ den Radius bedeuten. Die Selbstinduktion von EA bez. CF ist:

1) F. Dolezalek, Ann. d. Phys. 12. p. 1142. 1903; M. Wien, Ann. d. Phys. 14. p. 1. 1904.

2) P. Drude, Ann. d. Phys. 9. p. 596. 1902.

$$L'' = 2\,l\left(\ln\frac{2\,l}{\varrho} - 0{,}75\right)\cdot\,^{1})$$

L' und L'' müssen von dem gemessenen Wert in Abzug gebracht werden, um das Selbstpotential der eigentlichen Spule zu erhalten.

Beispiel einer Messung.

Bei einer Spule war die Windungszahl $n = 11$, der mittlere Radius der Spule $r = 1{,}47$ cm, die Dicke des Spulendrahtes $2\,\varrho = 0{,}095$ cm, und die Ganghöhe $g = 0{,}119$ cm.

Nach Formel (4) ergibt sich aus diesen Größen

$$L = 3799 \text{ cm}.$$

Bei der Messung war in der ersten Brücke

$$\frac{w_3}{w_4} = \frac{1}{10{,}2},$$

also war

$$L = \frac{1}{10{,}2}\cdot L_2,$$

wenn durch Variieren des Widerstandes und der Selbstinduktion L_2 der Ton im Telephon zum Schweigen gebracht war. Nachdem mit einer kleinen Wippe der Zweig 2 in die zweite Brücke gelegt war, verschwand hier der Telephonton für

$$\frac{w_3}{w_4} = \frac{279{,}5}{720{,}5}.$$

Die Normalspule betrug $L_n = 10^5$ cm, daher

$$L_2 = \frac{279{,}5}{720{,}5}\cdot 10^5 \text{ cm} \quad \text{und} \quad L = \frac{279{,}5\,.\,10^5}{720{,}5\,.\,10{,}2} = 3803 \text{ cm}.$$

Hiervon müssen noch die Selbstinduktionen der Zuleitungen L' und L'' abgezogen werden. In dem Ausdruck für L' war in unserem Beispiel $l = 0{,}6$ cm, $d = 0{,}15$ cm, $2\,\varrho = 0{,}095$ cm; daraus ergibt sich $L' = 2{,}8$ cm.

Bei L'' war $l = 1$ cm, $2\,\varrho = 0{,}095$ cm, man erhält hieraus $2\,L'' = 4{,}6$ cm. Die Korrektion ist demnach 7,4 cm. Das Selbstpotential der eigentlichen Spule wird $L = 3796$ cm in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von 3799 cm.

1) O. Prerauer, l. c.

In der nachstehenden Tabelle folgen weitere Versuchsergebnisse für Spulen mit verschiedenen Windungszahlen (n).

n	r	g	L (experim.)	L (theoret.)
8	1,505 cm	0,11 cm	2479 cm	2486 cm
11	1,47	0,119	3796	3799
15	1,46	0,115	6006	6006
19	1,475	0,114	8529	8590
23	1,47	0,114	11056	11164
27	1,465	0,115	13728	13800
30	1,465	0,115	15702	15869

Der beobachtete und der berechnete Wert von L sind also innerhalb 1 Proz. übereinstimmend. Die experimentellen Werte für L lassen sich nach der oben beschriebenen Methode sehr scharf ermitteln. Die vorhandenen kleinen Abweichungen zwischen Theorie und Versuch haben darin ihren Grund, daß es schwierig ist, die zur Berechnung nötigen Dimensionen der Spulen ganz genau zu bestimmen.

Fehlerquellen.

Die Übereinstimmung der experimentell und theoretisch gefundenen Werte der Selbstpotentiale kann nach zwei Richtungen hin getrübt werden. Erstens wird die Form der einzelnen Windungen, sobald die Ganghöhe der Spule im Vergleich zum Radius eine merkliche Größe annimmt, von der Kreisgestalt abweichen, welche wir gerade bei der Berechnung als Voraussetzung angenommen haben. Zweitens sind bei der Ableitung der Formel (4) die höheren Potenzen von $n.g/r$ vernachlässigt worden. Bei *langen* Solenoiden muß sich das Fehlen dieser Glieder bemerkbar machen.

Um die Größe der ersten Fehlerquelle festzustellen, wurden Solenoide von nur wenigen Windungen aber großer Ganghöhe, also Spiralen, gewickelt. Wie weit die Größe der Ganghöhe von Einfluß ist, zeigt die folgende Tabelle.

n	r	g	L (experim.)	L (theoret.)
2	4,97 cm	0,128 cm	1092 cm	1090 cm
2	4,96	1,15	817	818
2	4,95	2,02	753	754
2	4,95	3,04	713	712
2	4,94	5,04	645	667

Man sieht hieraus, daß, selbst wenn $g = 0{,}6 \cdot r$ ist, die abgeleitete Formel noch Werte für L liefert, die recht gut mit den Versuchsergebnissen übereinstimmen. Erst wenn g nahezu gleich r wird, treten Abweichungen ein.

Endlich wurde untersucht, bis zu welcher Länge bei gegebenem Radius des Solenoides die Formel für L noch Gültigkeit besitzt. Aus einer Reihe von Versuchen teile ich die folgenden mit.

I.

n	r	g	h	h/r	L (exper.)	L (theor.)
16	0,98 cm	0,22 cm	3,41 cm	3,5	2278 cm	2284 cm
18	0,98	0,225	3,88	3,9	2601	2627
20	0,98	0,225	4,30	4,4	2867	2897
22	0,98	0,23	4,73	4,8	3248	3297
23	0,98	0,23	5,00	5,1	3342	3332
24	0,98	0,23	5,24	5,3	3458	3212

II.

7	0,985 cm	0,523 cm	3,14 cm	3,2	498 cm	504 cm
8	0,985	0,521	3,645	3,7	582	588
9	0,985	0,519	4,15	4,2	663	668
10	0,985	0,520	4,68	4,8	742	745
11	0,985	0,514	5,14	5,2	825	758
13	0,985	0,510	6,12	6,3	1000	718
15	0,985	0,514	7,19	7,3	1201	283

Mehrere andere Versuchsreihen ergaben dasselbe Resultat. Aus den Tabellen ergibt sich, daß die theoretischen Werte für L mit den Versuchsergebnissen noch bei Solenoiden übereinstimmen, deren Längen ungefähr das Fünffache ihres Halbmessers sind. Wird die Länge der Spulen im Vergleich zum Radius noch größer, so nimmt der berechnete Wert für L wieder ab, während er eigentlich weiter ansteigen müßte; die Anwendbarkeit der Formel hört dann also auf.

Schließlich seien mit derselben Formel die Drudeschen[1]) Meßresultate verglichen, welche von der Stefanschen Formel erhebliche Abweichungen zeigen. Da Drude die genauen Dimensionen seiner Spulen angibt, konnten die Selbstpotentiale derselben nach Formel (4) berechnet werden.

---

1) P. Drude, l. c.

n	Stefan	Drude	Formel (4)
2	307 cm	238 cm	245 cm
3	548	451	456
4	829	698	710
5	1138	992	993
6	1472	1273	1298
7	1832	1686	1630
8	2199	1973	1968
9	2584	2313	2316

Die Übereinstimmung der letzten beiden Reihen läßt nichts zu wünschen übrig.

Danzig, Physik. Inst. d. Techn. Hochschule, 24. Juni 1905.

(Eingegangen 27. Juni 1905.)

12. *Über die Übereinanderlagerung von Halbschatten; Bemerkung zur Arbeit des Hrn. J. Petri: Einige neue Erscheinungen etc.*[1]); *von U. Behn.*

Hr. Petri[1]) setzte einige Münzen, Magnete etc., die er auf eine photographische Platte gelegt hatte, der Strahlung von 10 mg Radiumbromid aus. Die so erhaltenen Schattenbilder zeigten dabei in einigen Fällen dort, wo zwei Schattenbegrenzungen einander nahe kommen, Spitzen bez. Brücken, deren Zustandekommen Hr. Petri diskutiert, ohne diejenige Entstehungsweise in Betracht zu ziehen, die die wahrscheinlichste zu sein scheint.

Da die Dimensionen der Strahlenquelle, die in einer Entfernung von wenigen Zentimetern verwandt wurde, mit dieser verglichen nicht völlig zu vernachlässigen gewesen sein können,

Fig. 1.

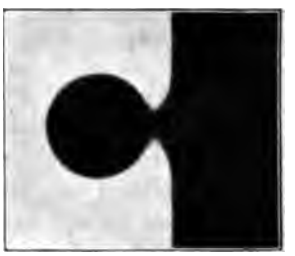


Fig. 2.

so mußten jedenfalls Halbschatten entstehen. Wenn aber zwei Halbschatten einander überlagern, so entstehen Spitzen und Brücken von der Art, wie sie Hr. Petri beschreibt.[2])

1) J. Petri, Ann. d. Phys. **16.** p. 951. 1905.

2) Eine wohl ziemlich bekannte Erscheinung, die z. B. Hr. E. Warburg in seiner Experimentalvorlesung zu demonstrieren pflegte.

War das Radiumbromid in der Kapsel nicht völlig fest, konnte die verschiedene Verteilung dieses Salzes die Halbschattenbildung bei einer Aufnahme mehr begünstigen als bei ıer anderen.

Allerdings kann man Figuren gegenüber, wie den von ·n. Petri beigefügten, zweifelhaft sein, ob hier wirklich von ılbschatten die Rede sein darf. Jedoch ist zu bedenken, ß die „Härte" eines Netivs wesentlich von der ·t der Entwickelung (Verırkung etc.) abhängt, und ß zumal Autotypien leicht harte Reproduktionen ben können, daß kontiierliche Übergänge von ll zu dunkel fast disntinuierlich erscheinen.

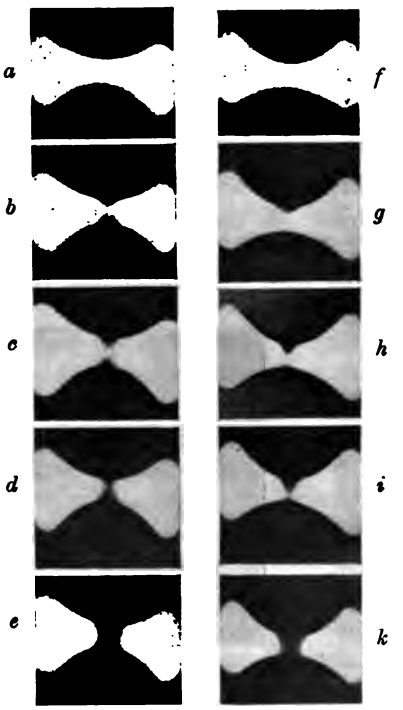


Fig. 3

Figg. 1 u. 2 zeigen dertige Schattenbilder[1]) von ıem Metallscheibchen und ıem geradlinig begrenzten ech. In Fig. 1[2]) sieht an den Beginn einer ıitze, in Fig. 2 die fertige ·tücke.

Subjektiv kann man die bereinanderlagerung von albschatten gut studieren, ınn man Daumen und ıigefinger dicht vors Auge lt und nun ganz langsam ıander nähert.

Die Schattenbilder von Fig. 3 sind in einer photoaphischen Kamera entstanden, in der sich zwischen dem f eine helle Fläche gerichteten weit geöffneten Objektiv und

1) Ebenso wie die folgenden mit gewöhnlichem Licht gewonnen.

2) Die beigefügten Photographien wurden absichtlich „hart" (konstreich) entwickelt und kopiert (Rembrandtpapier), um den Vergleich t denen des Hrn. Petri zu erleichtern.

der Platte ein geeigneter Ausschnitt (Fig. 4) in schwarzem Papier befand.

Die Spitzen entstehen, wenn beide schattenwerfende Kanten gleichen Abstand von der photographischen Platte (oder vom Auge oder bei objektiver Demonstration von dem Schirm) haben, auf beiden Seiten gleichzeitig (Fig. 3, *a*—*e*), sonst auf der Seite desjenigen Objektes, das den schmäleren Halbschatten hat, zuerst (Fig. 3, *f*—*k*). Hat man also Objekte über einer Platte (oder vor dem Schirm), so werden die Spitzen sich zuerst an demjenigen bilden, das der Platte am nächsten ist. Umgekehrt bei subjektiver Betrachtung mit dem Auge an dem entfernteren Objekt, da man dies schärfer begrenzt sieht.

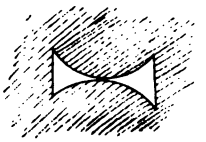


Fig. 4.

Die Art der Entstehung läßt sich übersichtlich zeigen, wenn man zwei künstliche Halbschatten, in denen die Helligkeit diskontinuierlich abgestuft ist, einander nähert, wie in Fig. 5 (Negativ), die keiner weiteren Erklärung bedarf.

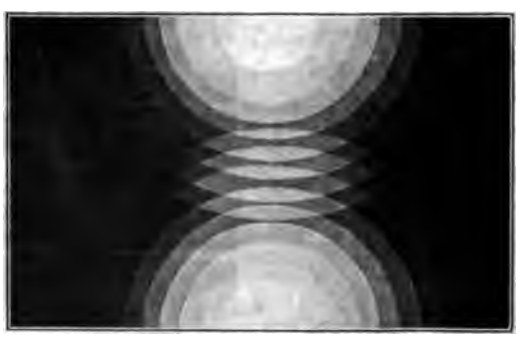


Fig. 5.

Frankfurt a. M., Physik. Abt. d. Physik. Vereins, Juni 1905.

(Eingegangen 19. Juni 1905.)

13. *Über einige Entladungserscheinungen in evakuierten Röhren;* *von Robert Fürstenau.*

Es ist eine bekannte Tatsache[1]), daß elektrische Glühlampen, die noch nicht im Gebrauch gewesen sind, in einem matten, bläulichen Lichte aufleuchten, wenn man sie mit der Hand, einem Stück Seide, Pelz u. ä. reibt. Es ist der Versuch gemacht worden, diese Leuchterscheinungen auf physiologische Ursachen zurückzuführen[2]), doch ergibt sich das Unzutreffende dieser Erklärung wohl schon aus dem Umstande, daß das Leuchten mittels Tüchern etc. herbeigeführt werden kann.

Im folgenden sollen einige Versuche beschrieben werden, die teils mit Glühlampen, teils mit elektrodenlosen, evakuierten Glasröhren angestellt wurden.[3])

Beim Reiben sowohl der Lampen als auch der Röhren treten auf dem Glase die grünen Fluoreszenzflecke auf, die man bei den Teslaversuchen, Kathodenstrahlen etc. beobachtet hat. In den Glühlampen sieht man fast immer kleine, rötliche Lichtpünktchen umherschwirren, die sich scheinbar auf dem lebhaft hin- und herschwingenden Kohlefaden befinden. Diese Lichtpünktchen mögen identisch sein mit denen, welche Borgmann[4]) an einem Draht, welcher sich im luftverdünnten Raume befindet und an einen Induktorpol angeschlossen ist, beobachtet hat.

Stellt man das Reiben der Lampe ein und behält sie in der Hand oder befestigt sie in einem Stativ, so bleibt sie 8 bis

---

1) Vgl. z. B. Müller-Pouillet, Lehrb. d. Phys. III, 9. Aufl. p. 285; Cl. Hess, Physik. Zeitschr. 6. p. 200. 1905; R. Lohnstein, Zeitschr. f. physik. u. chem. Unterricht, Jan. 1905; Physik. Zeitschr. 6. p. 443. 1905 (Anm. d. Redaktion).

2) R. Sommer, Deutsche med. Wochenschrift 1905. Nr. 8.

3) Teilweise sind die Versuche schon bekannt, aber das spontane „sekundäre Leuchten" wohl noch nicht (Anm. d. Redaktion).

4) J. Borgmann, Physik. Zeitschr. 1901. p. 659—662.

10 Sekunden lang dunkel, dann geht plötzlich vom Fuße der Lampe ein ganz schwaches Leuchten aus. Außerdem strahlt der Kohlefaden in seiner ganzen Länge in mattem, gelblichem Licht. Dieses „sekundäre Leuchten" tritt, ohne daß die Lampe von außen her erregt wird, nur bei hochempfindlichen Glühbirnen auf, d. h. bei solchen, mit denen schon sehr viel experimentiert worden ist.

Ein bei weitem stärkeres „sekundäres Leuchten" erhält man dann, wenn man die Glaswandung der Lampe nach dem Reiben in der Hand hält und der Fassung die andere nähert. Im Augenblick des Berührens beginnt der ganze Kohlefaden stark zu strahlen. Die Strahlung wird allmählich schwächer und erlischt nach kurzer Zeit. Schlechter, oft gar nicht, gelingt der Versuch, wenn man der Fassung nicht die Hand, sondern einen andern Gegenstand nähert. Es ist nicht gleichgültig, ob man die Fassung mit der ganzen Handfläche oder nur einem Finger berührt; im letzteren Falle leuchtet die Lampe stärker. Wenn die Entladung so vollständig erfolgt war, daß auch durch Berühren mit dem Finger kein „sekundäres Leuchten" mehr zu erzielen war, gelang es häufig, noch mehrere schwache Entladungen herbeizuführen durch Berührung der Fassung mit der Nasenspitze.

Auffallend ist es, daß bei dem „sekundären Leuchten" der Kohlenfaden sich vollständig in Ruhe befindet. Ein kalter Kohlenfaden ist bekanntlich so empfindlich, daß er durch leise Erschütterungen in äußerst lebhafte Schwingungen versetzt wird und oft gar nicht wieder zu beruhigen ist. Mit großer Dämpfung kommt er jedoch zur Ruhe, wenn man ihn durch einen elektrischen Strom zum Glühen bringt; diese starke Dämpfung wird von Kempf-Hartmann auf magnetische Vorgänge zurückgeführt. Das gleiche mag bei dem „sekundären Leuchten" zutreffen, da bewegte elektrische Ladungen in der Lampe vorhanden sind, und erstere einen magnetischen Effekt geben können.

Das „sekundäre Leuchten" tritt bei den elektrodenlosen Röhren nicht auf; in den Glühlampen kann man es auch dadurch erzeugen, daß man sie anhaucht. Tut man letzteres jedoch bei einer Lampe, die durch Reiben erregt wird, so beobachtet man eine bedeutende Abschwächung des Leuchtens.

Schlägt man mit der flachen Hand gegen das eine Ende einer elektrodenlosen Röhre, die man vorher schon längere Zeit gerieben hat, so erhellt sie sich an dem entgegengesetzten Ende, oft auch ihrer ganzen Länge nach.

In Röhren wie Lampen kann man nun das Leuchten erhalten, ohne sie zu reiben oder überhaupt zu berühren. Ich machte folgenden Versuch: Ich klemmte eine Lampe in ein Stativ ein und hängte darüber einen Ebonitstab in zwei Seidenschlingen so auf, daß er sich in seiner Entfernung von 1 cm über der Röhre befand. Wenn ich nun diesen Stab durch Reiben elektrisierte, so blieb die Röhre dunkel, solange er sich über ihr in Ruhe befand; sie begann jedoch zu leuchten, sobald er in pendelartige Schwingungen versetzt wurde, und sie leuchtete so lange, als er sich mit einer gewissen Geschwindigkeit bewegte. Nahmen die Amplituden der Schwingungen ab bis unter einen bestimmten Wert, so blieb die Lampe dunkel.[1])

Man kann auch die Lampe oder Röhre, isoliert aufgehängt, in Schwingungen versetzen, und den Stab darunter befestigen: der Effekt ist der gleiche. Beobachtet man die Lampe im Hellen, so sieht man, daß der Kohlefaden in Ruhe bleibt, so lange der Ebonitstab nicht bewegt wird; sobald er aber zu schwingen beginnt, gerät der Kohlefaden in starke Bewegung.

Entfernt man den Ebonitstab aus der Schlinge und nähert ihn der Röhre, so leuchtet sie einen Augenblick lang schwach auf, bleibt dunkel, solange man mit dem Stab in ihrer Nähe bleibt oder sie auch berührt, und sie leuchtet wiederum auf, wenn man den Stab mit einer gewissen Geschwindigkeit von ihr entfernt. Tut man dies nicht schnell genug, so tritt keine Entladung in der Röhre auf.

Reibt man eine Lampe am Ärmel, so beginnt sie zu leuchten, und zwar gewöhnlich nicht sonderlich hell; wenn man jedoch dieselbe mit einem kräftigen Ruck vom Ärmel entfernt, so tritt für wenige Sekunden ein sehr helles Aufleuchten in ihr auf. Diese Verstärkung des Leuchtens ist noch deutlicher zu beobachten, wenn man die Lampe nur so

---

1) Dieser Versuch ist schon von Lohnstein (l. c. cf. Anm. 1, p. 775) beschrieben worden, was dem Autor unbekannt war (Anm. d. Redaktion).

kurze Zeit am Ärmel reibt, daß noch *keine* Entladung stattfindet. Dann tritt, trotzdem also die Entladung noch nicht eingeleitet war, bei schnellem Entfernen vom Ärmel eine helle Lichterscheinung in der Lampe auf. Man kann diesen Versuch 10—12 mal wiederholen, ohne die Lampe erst reiben zu müssen. Ja, die Entladung erfolgt noch dann, wenn man mit der Lampe einen unelektrischen Körper berührt und sie dann mit kräftigem Ruck von diesem entfernt. Das Leuchten blitzt manchmal dicht am Ärmel (oder dem Reibzeug), meist jedoch erst dann auf, wenn die Lampe bereits 1—$1^1/_2$ m davon entfernt ist. Bei Annäherung an das Reibzeug ist das Leuchten nur selten und dann auch noch sehr schwach zu beobachten.

Die Ursache dafür, daß die *Veränderung* des elektrischen Feldes die Röhre zum Aufleuchten bringt, dagegen nicht ein konstantes Feld, dürfte sich durch die Leitfähigkeit der Glaswand bez. des Gases erklären.

Bei dem „sekundären Leuchten", das ebenfalls auf einer Änderung des elektrischen Feldes in der Lampe beruht, liegen die Verhältnisse nicht ganz so einfach. Das Auffälligste an ihm ist jedenfalls die Tatsache, daß die Lampe nach dem Reiben vollständig sich selbst überlassen werden kann, und daß dann trotzdem ein Leuchten wieder eintritt. Begünstigt wird es durch das Berühren der Fassung und der Glaswand, so daß also in diesem Falle direkt von außen her das elektrische Feld eine Änderung erleidet.

Charlottenburg, Juni 1905.

(Eingegangen 2. Juli 1905.)

14. *Zusatz zu der Abhandlung: Über die Effekte gewisser Kombinationen von Kapazitäten und Selbstinduktionen“;*[1]) *von L. Hermann.*

In der angeführten Arbeit befindet sich p. 504 die in ammern eingeschlossene, erst in der Korrektur hinzugefügte rze Bemerkung: „Induktionskoeffizienten summieren sich wie iderstände“. Dieser Satz ist nur für den Fall der Hinter-anderschaltung richtig, und ebenso für den der Parallel-haltung gleicher Selbstinduktionen bei gleichen Widerständen. ir den allgemeinen Fall der Parallelschaltung zweier Selbst-luktionen läßt sich leicht folgendes Gesetz ableiten: Der ffekt“ (in bezug auf die Elektrizitätsmenge des Extra-:omes) zweier parallel geschalteter Selbstinduktionen q_1 und q_2, ren Widerstände seien w_1 und w_2, ist so, als wenn statt der mbination nur *eine* Induktion von dem Koeffizienten

$$Q = \frac{w_1^2 q_2 + w_2^2 q_1}{(w_1 + w_2)^2}$$

rhanden wäre. Ist $w_1 = w_2 = w$, so wird

$$Q = \tfrac{1}{4}(q_1 + q_2),$$

d ist außerdem auch $q_1 = q_2 = q$, so ist

$$Q = \tfrac{1}{2} q .$$

Zur Bestätigung der Gleichung (1) teile ich folgendes *rsuchsbeispiel* mit.

Spule A (klein),	Widerstand	249 Ω,	hat ohne	Kern	$1{,}98 \cdot 10^8$ cm
„ A „	„	249 Ω,	„ mit	„	$1{,}90 \cdot 10^9$ „
„ B (groß)	„	1044 Ω,	„ ohne	„	$1{,}92 \cdot 10^9$ „

1. Spule A ohne Kern parallel mit B geschaltet, und so fgestellt, daß gegenseitige Induktion als ausgeschlossen gelten

1) L. Hermann, Ann. d. Phys. 17. p. 501. 1905.

kann. Es ergibt sich (Verfahren und Bezeichnungen wie in der angeführten Arbeit):

$a = 201\ \Omega$; $\alpha = 33$, $\beta = 9$, also $Q = 1{,}97 \cdot 10^8$ cm.

Die Berechnung nach Formel (1) ergibt

$$Q = 2{,}00 \cdot 10^8 \text{ cm}.$$

2. Spule A mit Kern parallel mit B. Es ergibt sich

$a = 201\ \Omega$; $\alpha = 196$, $\beta = 8$, also $Q = 1{,}32 \cdot 10^9$ cm.

Die Berechnung nach (1) ergibt

$$Q = 1{,}31 \cdot 10^9 \text{ cm}.$$

Aus Gleichung (1) läßt sich weiter ableiten:

für drei parallel geschaltete Induktionen

$$Q = \frac{w_1^2 w_2^2 q_3 + w_1^2 w_3^2 q_2 + w_2^2 w_3^2 q_1}{(w_1 w_2 + w_1 w_3 + w_2 w_3)^2};$$

für vier parallel geschaltete Induktionen

$$Q = \frac{w_1^2 w_2^2 w_3^2 q_4 + w_1^2 w_2^2 w_4^2 q_3 + w_1^2 w_3^2 w_4^2 q_2 + w_2^2 w_3^2 w_4^2 q_1}{(w_1 w_2 w_3 + w_1 w_2 w_4 + w_1 w_3 w_4 + w_2 w_3 w_4)^2};$$

etc.

Königsberg i. Pr., Physiol. Institut.

(Eingegangen 24. Juli 1905.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Ein Physiker,

r auf dem Gebiete der Hydrodynamik schon gearbeitet hat, wird r die unterzeichnete Anstalt als wissenschaftlicher Mitarbeiter sucht.

Meldungen mit Angabe des Gehaltsanspruchs sind zu richten die **Königliche Versuchsanstalt für Wasserbau und Schiffbau,** rlin, Schleuseninsel im Tiergarten.

KEISER & SCHMIDT, Berlin N.,
Johannisstraße 20.

Neues hochempfindliches Spiegelgalvanometer, Präzisionswiderstände, Meßbrücken, Kompensationsapparate, Präzisions-Ampère- und Voltmeter für Laboratorien und Schalttafeln, **Galvanometer, Funkeninduktoren, Kondensatoren, Rubenssche Thermosäulen, Pyrometer** bis 4000° C., **Elemente.**

Saiten-Galvanometer

nach **Prof. Einthoven.**

Physikalisch-mechanisches Institut
von
Prof. Dr. M. Th. Edelmann, München.

Illustrierte Preisliste über physikal. Präzisionsinstrumente gratis und franko.

Universal-Projektions-Apparat

Ed. Liesegang, Düsseldorf.

Eingerichtet für die Projektion von Glasdiapositiven, Experimenten (horizontal und vertikal), undurchsichtigen Gegenständen (episkopische Projektion), mikroskopische Projektion, ferner für Versuche mit parallelem Lichtstrahlenbündel.

Der Übergang von der einen Projektionsweise zur anderen wird bewirkt durch ***Drehung eines Spiegels.***

Unser

Universal-Projektions-Apparat

ermöglicht es, horizontal und vertikal angeordnete Experimente, Abbildungen aus Büchern, Glasdiapositive, undurchsichtige Gegenstände in beliebiger Reihenfolge zu projizieren, ohne Pause zwischen den einzelnen Darstellungen.

Näheres finden Sie in Liste Nr. 86.

ED. LIESEGANG,
Düsseldorf a. Rh.,
Vollmerswertherstrasse.

Werkstätten
für
Projektions-Apparate.
Gegründet 1854.

Leppin & Masche

Berlin SO. Engelufer 17.

Fabrik wissenschaftlicher Instrumente.

Elektrische Centrifugal-maschine mit regulierbarer Tourenzahl, D.R.G.M. . . M. 185.—

Zählwerk dazu, mehr . . . . 30.—

Athen 1904: „Goldene Medaille".

St. Louis 1904: „Grand Prix".

RICHARD MÜLLER-URI, Braunschweig,

neben der Techn. Hochschule.

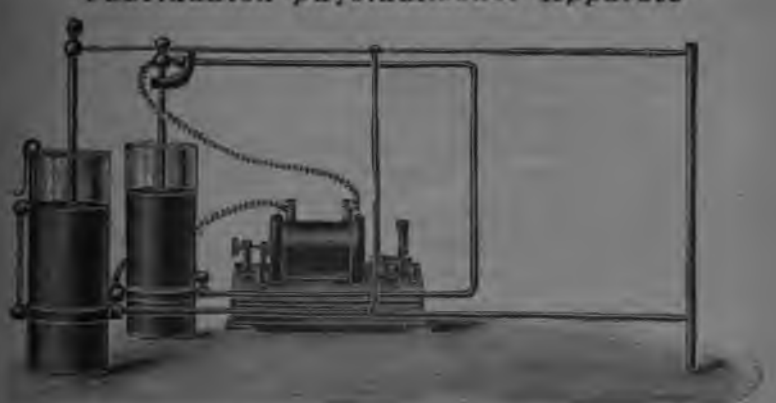
Neueste glastechnische Constructionen. Quecksilber-Bogenlampen. Quecksilberlicht-Röhren. Lichtelektrische Apparate. Thermometer für flüssige Luft. Elektroskope. Braun'sche Röhren. Stromdemonstrationsapparat D. R. G. M. Wärmeleitungsapparat D. R. G. M. Original-Vacuumscala etc. etc.

Paul Gebhardt Söhne

Mechaniker und Optiker

Berlin C., Neue Schönhauserstr. 6

Fabrikanten physikalischer Apparate



Demonstrationsapparate aller Fächer. Apparate nach Lodge, Tesla und Hertz. Einfache Instrumentarien zur Demonstration stehender elektrischer Wellen und der singenden Bogenlampe. Gangbares Modell des Kontrollers b. elektr. Straßenbahnen.

Neueste Preisliste 16 mit

ca. 4000 Nummern und ca. 1900 Illustrationen gratis und franko.

Grand Prix und Gold. Medaille Weltausstellung St. Louis 1904.

Ehrhardt & Metzger Nachf. (Inhaber: K. Friedrichs.)

— Darmstadt. —

Fabrik und Lager chemischer, elektrochemischer und physikalischer Apparate und Gerätschaften.

Komplette Einrichtungen chemischer und physikalischer Laboratorien. Mikroskopische Utensilien. Sterilisierungsapparate. Brutschränke. Resistenzglas. Weber'sches Glas. Jenaer und Böhmische Glaswaren.

Spezialapparate für Elektrochemie und Physik.

Mechanische Werkstätten. Tischlerei.

Chemikalien erster Firmen zu Originalpreisen.

Vielfache Auszeichnungen. — Export nach allen Weltteilen.

Otto Wolff, Werkstatt für elektrische Messinstrumente.

Berlin W., Carlsbad 15.

Spezialität seit 1890

Präcisions-Widerstände a. Manganin

nach der Methode der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

(Vergl. Zeitschrift für Instrumentenkunde, Juli 1889, Januar 1890, Nov.-Dezember 1895.)

Normal-Widerstände von 0,1001—10000 Ohm. — Abzweig-Widerstände von 1—0,0001 Ohm mit Petroleum- oder Luftkühlung, für Strommessung bis 6000 Amp. — Thomsonsche, Wheatstone'sche Brücken, Thomson'sche Doppelbrücken für alle Messbereiche, mit Stöpsel- oder Kurbelschaltung, in jeder gewünschten Ausführung. — Kompensations-Apparate für genaue Spannungsmessung in 8 Modellen. — Normal-Elemente, beglaubigt von der Physik.-Techn. Reichsanstalt. — Sämtliche Widerstände auf Wunsch als Präcisionswiderstände beglaubigt. — Verkaufslager von Manganin-Draht und -Blech von der Isabellenhütte in Dillenburg.

— *Illustrierte Preisliste.* —

W. APEL, Universitäts-Mechaniker, **Inh. DR. M. APEL.**

Geschäftsgründung 1808. **Göttingen.** Geschäftsgründung 1808.

Chemische und physikalische Apparate.

— *Specialität:* —

Rauchgasapparate, Calorimeter zur Bestimmung des Brennwertes der verschiedenen Brennstoffe und von Gasen, nach Ferd. Fischer.

Thermometer nach Ferd. Fischer. (Taschenbuch für Feuerungstechniker.)

Apparat z. Bestimmung d. **Dielektricitätsconstanten** nach Nernst. (Zeitschr. f. physik. Chemie. XIV, 4.)

Totalreflectometer nach Kohlrausch.

Demonstrationsapparate n. Hebrondesm und Grimsehl.

Krystallmodelle aus Holz und Glastafeln nach Klein, Naumann und Rose.

Milchprüfungsbestecke nach Tollens.

Gülcher's Thermosäulen mit Gasheizung.

Vorteilhafter Ersatz für galvanische Elemente.

Konstante elektromotorische Kraft.

Geringer Gasverbrauch.

Hoher Nutzeffekt.

Keine Dämpfe kein Geruch.

Keine Polarisation, daher keine Erschöpfung.

Betriebsstörungen ausgeschlossen.

Alleiniger Fabrikant: **Julius Pintsch, Berlin O.,** Andreasstr. 72/73.

Dr. Steeg & Reuter,

Optisches Institut,

Homburg v. d. Höhe.

Specialität:

Apparate und Präparate
zur Polarisation, Interferenz, Beugung, Fluorescenz, Phosphorescenz des Lichts.

Orientirte Schliffe
von Mineralien und künstl. Krystallen.

Präparate
aus Kalkspath, Quarz, Steinsalz, Gyps und Glimmer.

Spectral-Apparate, Glasprismen und Linsen aller Art. — Röntgenschirme.

Fabrik-Marke.

Emil Gundelach,

Gehlberg in Thüringen.

Glasgeräte und Apparate
für
wissenschaftlichen und technischen Gebrauch.

Welt-ausstellung St. Louis höchste Auszeichnung **Grand Prix.**

= Glasröhren. =

Elektrische Vakuum-Röhren
nach Geißler, Crookes, Puluj, Tesla, Moore usw.

Röntgen-Röhren.

(Bis jetzt über 18000 Röntgen-Röhren geliefert.)

Die Firma besteht seit 1852.

Lambrecht's Taupunktzeiger

zum direkten Ablesen der absoluten Feuchtigkeit.

Denkbar einfachste Konstruktion. — Ein Präzisions-Instrument ersten Ranges, das auf meteorologischen Stationen zur Voraussbestimmung von Nachtfrost, Gewitter und Hagelwetter im Gebrauch ist.

Beschreibung.

Der Apparat besteht aus einer auf entsprechendem Halter angebrachten Trommel, die vorn durch einen hochglänzend polierten Metallspiegel abgeschlossen ist, aus letzterem ist ein halbrunder Schlitz ausgefeilt. In die Trommel wird ein Thermometer eingesetzt und eine bestimmte Menge Schwefeläther eingefüllt. Wenn man nun mittels eines einfachen Gummigebläses durch das an die Trommel angesetzte, rechtwinklig gebogene „Düsenrohr" Luft eintreibt, so streicht sie durch den Äther und bringt diesen zu raschem Verdunsten, wodurch die Temperatur in der Trommel und des die Trommel abschließenden mittleren Teiles des Spiegels allmählich sinkt. In dem Augenblicke, in dem die Abkühlung bis zum Taupunkte der den Spiegel berührenden Luft vorgeschritten ist, zeigt sich auf dem Spiegel ein feiner Hauch von niedergeschlagenem Wasser. In diesem Augenblicke liest man an dem Thermometer die Temperatur ab und erhält dadurch den Taupunkt der Luft.

(Der unterhalb des halbkreisförmigen Schlitzes befindliche Teil des Spiegels ist nicht in unmittelbarer Berührung mit dem Äther und ausserdem durch den Schlitz von dem übrigen Spiegel isoliert. Er kühlt sich daher viel weniger ab und wird daher noch nicht betaut, wenn die Spiegelfläche über dem Schlitz bereits die Taubildung zeigt. Aus der Vergleichung der beiden Flächen lässt sich daher der Eintritt der Taubildung scharf erkennen.

Man verlange ausdrücklich Preisliste No. 111 mit Zeugnissen von:

Gegründet 1859. **Wilh. Lambrecht, Göttingen** (Georgia Augusta)

Inhaber des Ordens für Kunst und Wissenschaft, der großen goldenen und verschiedener anderer Staatsmedaillen.

Generalvertrieb
für die Schweiz, Italien und die österreichischen Alpenländer durch:

C. A. Ulbrich & Co. in Zürich.

Dr. Schleussner's Trockenplatten

erfreuen sich auch in wissenschaftlichen Kreisen wegen ihrer hohen **Empfindlichkeit** und **Gleichmässigkeit** einer allgemeinen Beliebtheit.

Spezialitäten: Momentplatten für Astronomische und **Röntgen-aufnahmen**, für Aufnahmen fliegender Geschosse, **Microphotographie** und Spectralphotographie. — **Orthochromatische** Platten, **Abzieh-platten** für Lichtdruck, Celluloïdfolien. — **Rollfilms** für Tageslicht-cameras.

Trockenplattenfabrik a. Actien

Dr. C. Schleussner, Aktiengesellschaft in **Frankfurt a. M.**

Koch & Sterzel, Fabrik elektrischer Apparate

Dresden-A.,

Zwickauerstrasse 42

Resonanz-Transformatoren (Funken-Transformatoren)

(s. Annalen IV. Folge, Band 14.

Laboratoriums-Transformatoren m. vielfach. Spannungsunterteilung f. alle Nieder- u. Hoch-spannungen bis 200000 Volt. Hochspannungs-Gleichrichter. Funkeninduktoren bis 150 cm Schlagweite. Komplette Röntgen-Einrichtungen. Wechselstrom-Gleichrichter System Koch.

Doppelwandige Glasgefäße, Pentanthermometer

bis — 200° C. zur flüssigen Luft,

Quecksilberluftpumpen, Röntgenröhren, ff. Glas-schliffe, Marconiröhren usw.

St. Louis 1904 empfehlen Goldene Medaille.

R. Burger & Co., Berlin N. 4, Chausseestr. 2 E.

Präcisions-Uhr- und Laufwerke,

sowie Räder, Triebe, Zeigerwellen, schräge Triebe und Zahnstangen

fertigt als Specialität

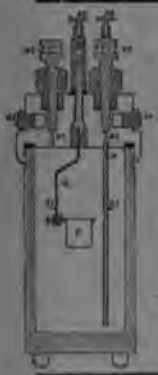
OTTO LINDIG, Glashütte, Sa.

Günther & Tegetmeyer, Braunschweig.

Werkstatt für wissenschaftliche und technische Präzisions-Instrumente.

Weltausstellung St. Louis 1904 Goldene Medaille.

Transportable Apparate zur Beobachtung der atmosphärischen Elektrizität nach **Exner**. Elektroskope mit innerer Isolation aus Bernstein, Natriumtrocknung und Einrichtung zum parallaxenfreien Ablesen (D.R.G.M.). Apparate zur Messung der Elektrizitätszerstreuung in der Luft. Zambonische Säulen. Hochspannungs-Trockensäulen (D.R.G.M.). Instrumentarien zur Bestimmung der Radioaktivität von Luft- und Bodenproben. Quadrantenelektrometer. Aktinometer (Neukonstruktion). Wasserstrahlduplikatoren nach **Elster** und **Geitel**. Hochspannungselektroskope (Braunschen Prinzip) mit innerer Isolation und Natriumtrocknung nach **Elster** und **Geitel**. Transportable Elektrometer-Aspirationsapparate nach **Ebert** nebst Zusatzkondensatoren zur Bestimmung der Innengeschwindigkeiten und des elektrischen Leitvermögens der Luft nach der Methode **Mache**. Kondensatoren nach **Harms** zur Bestimmung der Kapazitäten von Elektrometern.



Julius Peters, Berlin NW. 21, Thurmstr. 4.

Polarisations-Apparate

in allen Konstruktionen für wissenschaftl. u. technischen Bedarf.

Neu! *Neu!*

Calorimeter

nach Berthelot-Mahler,
verbessert nach Dr. Krocker
(gesetzlich geschützt).

Alt, Eberhardt & Jäger, Ilmenau i. Th.

Eigene Hohlglashütte, Lampenbläsereien, Glasschleifereien, Holzwarenfabrik, Thermometerfabriken, Präzis.-mechanische Werkstatt, Klempnerei, Schriftflaschenmalerei und Emaillieranstalt.

Glasapparate, Instrumente und Utensilien für wissenschaftlichen Gebrauch und in jeder Ausführung. Hohlglas aller Art.
Einrichtung für Laboratorien an Lehranstalten, Universitäten usw.
Elektrolytische Apparate für Demonstrations- und praktischen Gebrauch.
Elektrische Röhren jeder Art, auch nach besonderen Angaben. Dewargefäße. Apparate für Pflanzenphysiologie.

Standgefäße aller Art für Präparate usw.
Chemische Thermometer, tief- u. hochgradig (bis 550° C.), Ia. fein geeicht, a. widerstandsfähigem, weißbelegtem Glase, gut ablesbar.
Thermometer aller Art und für jeden Zweck.
Glasgefäße aus Spiegelglas für mikroskopischen, spektralanalytischen und speziellen Gebrauch, widerstandsfähig gegen Wasser, Alkohol und Säuren.

Gewerbschaftliche Anfertigung. Nachprüfung in eigenem Laboratorium.
400 Arbeiter.

Glasapparate, Glashörper, Glasplatten usw. nach besonderen Angaben.

GEORG WESTPHAL,
Celle (Hannover).
Mechanisches Institut
(gegründet 1860).
Wagen und Gewichte für wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke
in vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen.

Wegelin & Hübner, A.-G., Halle (Saale)
Maschinenfabrik und Eisengiefserei
liefern in vorzüglichster Ausführung:
Gestelle für den Halbring-Elektromagnet
nach Dubois, konstruiert von **Professor Dr. Dorn** in **Halle**,
auf fahrbarem Eichenholztisch.

Ermöglichen feine Einstellung horizontal u. vertikal, sowie Drehung des Magneten um eine Vertikalachse.
Besonders zweckmäßig für magneto-optische Beobachtungen.
Weiter: **Filterpressen, Extraktions-Apparate, hydraulische Pressen** und **Eismaschinen** für **Laboratorien.**
Offerten auf gefl. Anfrage.

Neu! Man verlange gratis und franko die illustrierte Spezialliste über
Glimmlicht-
nach Dr. E. Gehrcke.
Oscillograph
System Ruhmer. D.R.P.
Ruhmer. Physikalisches Laboratorium. **Berlin S.W. 48**

Interferenzspektroskop n. Lummer-Gehrcke geliefert an die Physikal.-techn. Reichsanstalt.

Neue optische Spezialinstrumente

empfehlen

Franz Schmidt & Haensch, Berlin S. 42,

Prinzessinnenstraße 16.

Preislisten kostenlos.

STRASSER & ROHDE,

Glashütte i. S.

Werkstätten f. Präzisionsuhrmacherei und Feinmechanik. Gegründet 1875.

Weltausstellung Paris 1900 Goldene Medaille. Deutsche Städteausstellung Dresden 1903 I. Preis.

Spezialität: **Präzisionspendeluhren.**

Ausführung von **Uhrwerken u. Apparaten** für wissenschaftliche und technische Zwecke. Mikrometertaster $^1/_{100}$—$^1/_{500}$ mm direkt. Ables.

Verlag von **Joh. Ambr. Barth** in Leipzig.

LODGE, Oliver J., Neueste Anschauungen über Elektrizität. Übersetzt von Anna von Helmholtz und Estelle du Bois-Reymond. Herausg. durch Richard Wachsmuth. 8°. XV, 389 S. mit vielen Fig. 1896.

Mark 10.—; geb. Mark 11.—

Naturw. Rundschau: Es gibt wenig Bücher, welche in so origineller Weise abgefaßt sind, wie das oben genannte.

Präcisions-Reisszeuge

Astronomische Uhren, Compensationspendel.

Grand Prix: Paris 1900 St. Louis 1904

Illustrirte Preislisten gratis.

Clemens Riefler

Fabrik mathemat. Instrumente

Nesselwang u. München.

Gegründet 1841.

Ferdinand Ernecke

Mechanische Präzisions-Werkstätten

Hoflieferant Sr. Majestät des Deutschen Kaisers.

Königgrätzerstr. 112. **Berlin SW.,** Königgrätzerstr. 112.

Vom 1. Oktober 1905 ab im eigenen Fabrik-Neubau:
Berlin-Tempelhof, Ringbahnstraße 4.

Einrichtungen vollständiger physikalischer und chemischer Kabinette und Laboratorien.

Kostenanschläge auf Wunsch.

Physikalische Apparate.

Projektions-Apparate.

Neu!

Differential- und Doppel-Thermoskop nach Kolbe.

Universal-Schul-Projektions-Apparat Type „NOR".

Langjährige Spezialität: Starkstromschalttafeln u. fahrbare Schalttische für Stromstärke und Spannungsregulierung.

Elektr.-Gesellschaft Gebr. Ruhstrat, Göttingen

fabriziert als Spezialität:

Laboratorium-Widerstände und Meßapparate.

Widerstände für Projektionslampen,
Widerstände für Theaterbeleuchtung,
Graphit- und Glimmer-Widerstände,
Schiefer- und Porzellan-Widerstände

in den verschiedensten Ausführungen für alle Zwecke.

Tausende im Gebrauch.

Man verlange Preislisten und Spezialofferten.

F. Sartorius, Göttingen.

Mechanische Werkstätten zu Göttingen und Rauschenwasser.

Waagen und Gewichte

für wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke.

Specialität:

Analysenwaagen

nur eigener bewährtester Construction.

Man verlange ausdrücklich Original-Sartorius-Waagen, da Nachahmungen in den Handel gebracht werden.

Sartorius' neuer Wärmekasten

zum Brüten von Bacillen und zum Einbetten mikroskopischer Präparate in Paraffin für beliebiges Heizmaterial, unabhängig von Gasleitung, mit vielfach prämiirter Wärmeregulirung.

Patentirt in Deutschland, England, Belgien, Oesterreich-Ungarn etc.

Auf allen beschickten Ausstellungen prämiirt, zuletzt Weltausstellung Brüssel, Diplom d'honneur und Preis 500 Frs., für beste Construction in Feinwaagen.

Kataloge in 3 Sprachen gratis und franco.

Vertreter in allen Ländern.

KRÖPLIN & STRECKER, G. m. b. H.

Hamburg-Altona, am neuen Pferdemarkt

bauen als Spezialität: **Funkeninduktoren**

ferner: **Demonstrationsapparate für Universitäten und Schulen. Tesla-Apparate. Röntgen-Apparate. Apparate nach Hertz, Lodge und Lecher.**

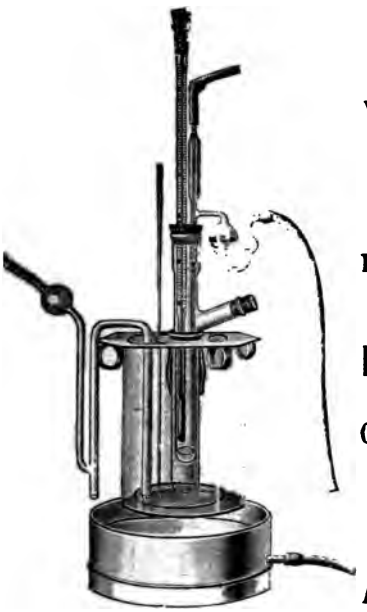
Stationen für Funken-Telegraphie.

Meßinstrumente. Zündinduktoren. Technische Artikel für Industrie und Spez.-Funkenerzeugung.

Ausarbeitung und Fabrikation von Neuheiten.

A. Haak, Jena.

Glastechnische Werkstätten.



Thermometer
für
Wissenschaft und Technik,
von —200 bis +575°.

Barometer
mit constantem Nullpunkt,
eigene Construction.

Elektrische Apparate u. Röhren
nach
Geissler, Crookes, Hittorff, Röntgen,
Puluj, Hertz, Lenard.

Volumetrische Messinstrumente.

Illustrirte Preislisten zu Diensten.

Dr. H. Geissler Nachf. Franz Müller,
Bonn a. Rhein.
Wissenschaftliche Glasapparate und Präcisionsinstrumente.
Specialität:
Elektrische Röhren nach *Geissler, Crookes, Puluj, Hittorff, Arons, Lecher etc.* — **Spectralröhren** (Argon- u. Helium-Röhren).
Röntgen-Röhren. — Braun'sche Kathodenstrahlröhren.
Tesla-Röhren. — **Luftpumpen** nach *Geissler* und *Töpler-Hagen.*
Rowland's Diffractionsgitter und Photogramme.
Feine Thermometer.
Kataloge auf Verlangen.

Verlag von **Johann Ambrosius Barth** in **Leipzig.**

EBERT, H., Magnetische Kraftfelder. Die Erscheinungen des Magnetismus, Elektromagnetismus und der Induktion dargestellt auf Grund des Kraftlinien-Begriffes. Zweite, vollkommen neu bearbeitete Auflage. 8°. XII, 415 S. 1905. Mit 167 Abbildungen im Text.
broch. Mark 7.—, geb. Mark 8.—

SIEMENS & HALSKE A.-G.

Wernerwerk, Berlin-Westend,

früher Berliner Werk, Berlin SW., Markgrafenstr. 94

Präzisions-Wattmeter, -Voltmeter und -Amperemet
für Wechselstrom. Meßeinrichtungen zur Bestimmun
der Induktionskonstanten und des Energieverluste
von Wechselstromapparaten. Präzisionsnormale de
Selbstinduktion. Zeiger-, Spiegel- und Panzergalvano
meter. Meßbrücken, Kompensations-
apparate, Zweigwiderstände, Dekaden-
widerstände, Kondensatoren.

Unger & Hoffmann, Aktien-Gesellschaft.

Gegründet 1878 DRESDEN-A. 16 Gegründet 1878

Projektionsapparate

für wissenschaftliche Zwecke, für Schulen, Lehranstalten, öffentl. Vorträge.

Sämtl. Gebrauchsartikel für Projektion.

Alle Lichtquellen. Laterndiapositive in reichster Auswahl.

Preislisten und fachmännische Auskunft jederzeit zu Diensten.

Induktoren und Funkentransformatoren

D. R.-P. System Klingelfuss

von bisher **unerreichter Leistungsfähigkeit und Dauerhaftigkeit, von 10—150 cm Funkenlänge.** Wir bauen die Induktoren für **langsame, mittlere und schnelle Eigenschwingungen** entsprechend der Formel $\tau = 2\pi\sqrt{CL}$. Besonders **leistungsfähige Induktoren von 10 cm Funkenlänge** an, zum Laden von **Kondensatoren.**

Universal-Induktoren für physikalische Institute.

Neu! **Mechanischer Unterbrecher von hervorragender Leistungsfähigkeit.**

Fr. Klingelfuss & Co., Basel (Schweiz)

Licenzinhaber für Frankreich **J. Carpentier, Paris.**

Illustrierte Preisliste auf Wunsch zu Diensten.

HANS BOAS BERLIN O.

Elektrotechnische Fabrik — Krautstraße 52

Quecksilber-strahl-Unterbrecher

Neueste vollkommenste Bauart

Neueste vollkommenste Bauart

E. DUCRETET

PARIS — 75, rue Claude-Bernard — PARIS.

Grands-Prix Expositions Universelles { Paris 1889 — Anvers 1894 / Bruxelles 1897 — Paris 1900

Cabinets de physique complets.

Appareils de Mesures électriques.

Télégraphie sans fil Popoff-Ducretet garantie pour les grandes distances. **Téléphone haut-parleur R. Gaillard**, type 1903, R. G. et E. D. Matériels complets Rayons X Röntgen, et courants de haute fréquence.

Photothéodolites de M. le Colonel Laussedat.

Pile primaire du Dr. A. Vinsot.

ARTHUR PFEIFFER,

Wetzlar O.

Werkstätten für Präzisionsmechanik und -Optik.

— Gegründet 1890. —

Alleinvertrieb und Alleinberechtigung zur Fabrikation der

Patent-Geryk-Öl-Luftpumpen

in Deutschland.

Komplette Pumpeinrichtung für Hand- und Motorbetrieb ($^1/_4$ P.S.).

Durch Patente und Gebrauchsmuster geschützt.

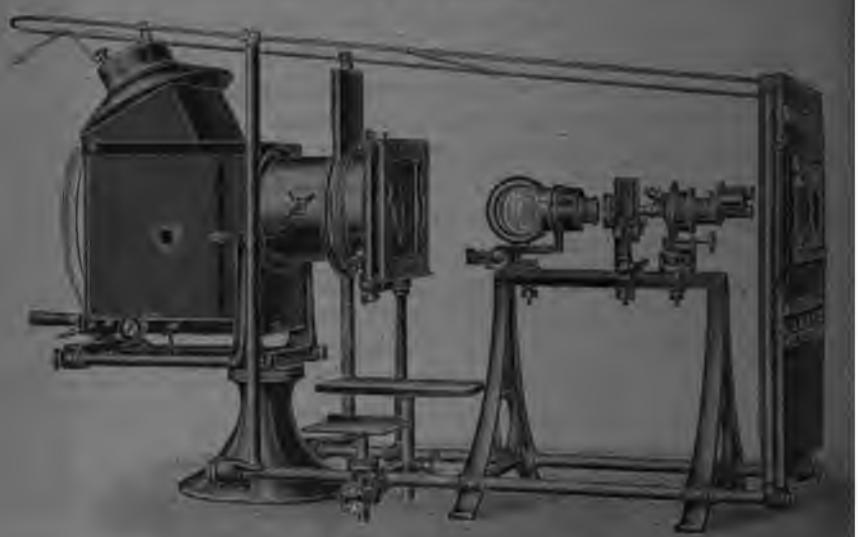
Jederzeit, ohne Vorbereitung, zum Gebrauch fertig.

Die Geryk-Pumpe ist die denkbar **einfachste** und **betriebssicherste** Konstruktion aller Flüssigkeitspumpen und **giebt nach Jahren** noch die **unverminderte** Leistung, wie sie von keiner ähnlichen Konstruktion erreicht wird.

E. LEITZ

Optische Werkstätte

Wetzlar.



Universal-Projektionsapparat

für diaskopische, mikroskopische und episkopische Projektion.

Mikroskope

Mikrotome und mikrophotographische Apparate.

Zweiggeschäfte:

Berlin NW., Luisenstr. 45. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 64.

St. Petersburg, Woskressenski 11.

New York, 30 East 18th Str. **Chicago**, 32—38 Clark Str.

Vertretung für **München**: Dr. A. Schwalm, Sonnenstr. 10.

A.E.G.-Funken-Induktoren

für jede gewünschte Funkenlänge.

Quecksilber-Turbinen-Unterbrecher

für Gleichstrom.

Wechselstrom-Turbinen-Unterbrecher.

Quecksilber-Turbinen-Unterbrecher

für Wechselstrom mit Synchronismus-Anzeiger,

ermöglicht das Laden von Akkumulatoren aus Wechselstromnetzen.

Röntgen-Röhren.

Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft

BERLIN.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Soeben erschien:

Handbuch der angewandten physikalischen Chemie in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von Dr. Georg Bredig (a. o. Professor an der Universität Heidelberg).

Band I: **Förster,** Dr. Fr. (Professor an der Technischen Hochschule in Dresden), Elektrochemie wässeriger Lösungen. gr. 8°. XVII u. 507 Seiten. Mit 121 Abbildungen im Text. broch. Mk. 20.—, geb. Mk. 21.—

Band II: **Doelter,** Dr. C. (Professor an der Universität Graz), Physikalisch-chemische Mineralogie. gr. 8°. XI und 272 Seiten. Mit 66 Abbildungen im Text. broch. Mk. 12.—; geb. Mk. 13.—

Der Herausgeber dieses Handbuches dürfte bekannt genug sein, um eine gute Arbeit zu gewährleisten; es hat sich ihm eine große Zahl von Mitarbeitern zur Verfügung gestellt, so daß vom ganzen Handbuche etwa 12 kleinere und größere Bände im Laufe der nächsten Jahre erscheinen werden. Die verschiedenen Gebiete werden in zwangloser und voneinander ziemlich unabhängiger Reihenfolge, d. h. in „Einzeldarstellungen" von speziellen Fachleuten behandelt.

Gibbs, J. Willard, Elementare Grundlagen der statistischen Mechanik, entwickelt besonders im Hinblick auf eine rationelle Begründung der Thermodynamik. Deutsch bearbeitet von Dr. Ernst Zermelo (Privatdozent an der Universität Göttingen). 8°. XVI u. 216 Seiten. broch. Mk. 10.—, geb. Mk. 11.—

Adreſsbuch

der lebenden Physiker, Mathematiker und Astronomen

des In- und Auslandes

und der technischen Hilfskräfte.

Zusammengestellt von **Friedrich Strobel,** Buchhändler in Jena.

X, 258 Seiten. 1905. M. 7.—, kartoniert M. 7.60.

Die Herausgabe des vorliegenden Adreßbuches bedarf wohl keiner besonderen Begründung; tatsächlich ist auch das Bedürfnis nach einer solchen Zusammenstellung schon vor dem Ende des abgelaufenen Jahrhunderts vielfach geäußert worden. Um demselben zu entsprechen, wurde nach langen Vorarbeiten dieses Buch von dem Buchhändler Strobel in Jena zusammengestellt.

Auf die Zuverlässigkeit der Adressen ist die größte Sorgfalt verwendet worden; nur authentische Quellen aus den letzten drei Jahren wurden benutzt und außerdem an jede Adresse ein Korrekturabzug mit der Bitte um Bestätigung oder Berichtigung gesandt. Alle daraufhin eingelaufenen Antworten sind sorgfältig benützt worden.

Universal-Induktorium

nach Wydts

Beschreibung und Kostenanschlag
wird auf Wunsch zugesandt.

ED. LIESEGANG
Düsseldorf-Unterbilk.

Spezialfabrik für Projektionsapparate und Funkeninduktoren.

PAUL BUNGE

HAMBURG, Ottostrasse 13.

Nur erste Preise auf sämmtlichen beschickten Ausstellungen.

Bruxelles 1897 — Diplome d'honneur und Extra-Ehrenpreis von Fr. 500.—, Weltausstellung Paris 1900 — Grand Prix. Weltausstellung St. Louis — Grand Prix.

Mechanisches Institut,

gegründet 1866.

Specialität:

Physikalische und analytische Waagen

in garantirt vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen.

Schnellschwingende

Waagen für Chemiker.

Preislisten in Deutsch, Französisch und Englisch kostenfrei.

MAX KOHL, Chemnitz i.

Werkstätte für Präzisionsmechanik,

liefert als langjährige Spezialität:

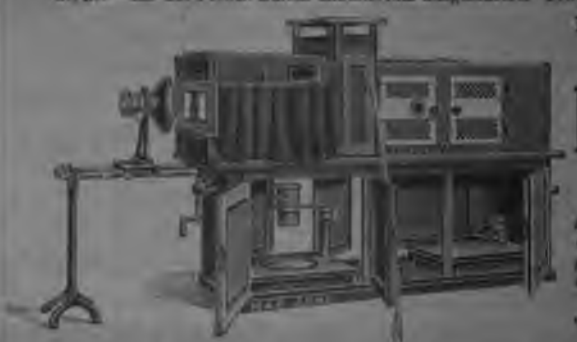
Physikalische und chemische Einrichtungsgegenstände für Schulen, wie z.
mentiertische n. Prof. Dr. Weinhold u. Prof. Arendt, **Fensterverdunkelun**
lichtverdunkelungen für Elektromotor- u. Handbetrieb, **Abzugsnischen** und G
ferner insbesondere **Wandtafelgestelle, Projektionsrollschirme** mit oder ohne Elektro

Vollständige Einrichtungen von physikalischen und chemischen An

in gediegener, zweckmäßigster Ausführung.

Derartige komplette Einrichtungen wurden jetzt u. a. für das I. Chemische Institut der
Berlin, Hofmann-Haus Berlin, Laborat. f. angew. Chemie der Universität Leipzig, Phys.
Universität Leipzig, Ecole d. Mines du Hainaut, Mons (Belgien), Kommunalschule Kas
Technolog. Institut Tomsk (Sibirien), höhere Masch.-Bauschule Stettin u. v. a. m.

Im Auftr[ag] des Reichs-Kommissars habe ich den Hörsaal der Deutschen Unterrichts-
M. Ex. [Ministeriums] des Preuß. Kultus-Ministerium ausgestattet. Prämiiert mit dem Gr[oßen]



Neu!

Kohl

Megadia

(gesetzlich ge

Apparat zur P
im auffallenden
allenden Licht,
projektion, zur
mikroskop. Pro
Polarisations-
mentare, Interf
Beugung des

Vollkommenster Apparat der Gegenwart. ✻ Man verlange Spezial-Pr[ospekt]

IAX KOHL, Chemnitz i. S.

Arbeits-(Praktikanten-)Tische

in allen möglichen Ausführungen,

ganz den jeweiligen örtlichen Verhältnissen angepaßt.

erimentier-Schalttafeln

...tallen und Laboratorien, als Wandtableau und in ...ren Tische ausgeführt, gestatten die Verwendung ...städtischer Centralen bis 110, 160, 220 Volt und ...Amp. für alle im Experimentalunterricht vorkommende Arbeiten. Die Schalttafeln sind für kleine und große Stromstärken bei beliebigen Spannungen von 0,2 bis 110 resp. 220 Volt zu verwenden. *Höhere Spannungen als wie angestellt, treten auch bei Stromunterbrechung nicht auf.* — Es ist damit also einem wirklichen, lang gefühlten Bedürfnis abgeholfen.

Ia. Referenzen. *Man verlange Spezial-Prospekt!*

D. D. Thermoskope nach Kolbe

in neuester, verbesserter Ausführung.

Neu! Öl-Luftpumpen Neu!

mit Teleskophähnen, System Kohl, D.R.P.

Die Pumpe verdünnt bis auf 0,0005 mm und *verspritzt während des Pumpens kein Öl! Sie eignet sich vorzüglich zum Pumpen von Röntgen-Röhren.*

Man verlange Spezial!

Neu! Spinthariskope Neu!

mit Phosphoreszenzschirm und einer kleinen Menge Radiumbromid auf beweglichem Zeiger, um d. außerordentlichen radioaktiven Eigenschaften des Radiums zu zeigen.

Preis M. 12.— u. 28.—.

Radiumbromid

von überraschender Wirkung; chemisch rein.

Preis auf Anfrage.

Weltausstellung St. Louis 1904: Höchste Auszeichnung

Grand Prix und Goldene Medaille,

...der Sonderausstellung des Kgl. Preuss. Unterrichtsministeriums in Berlin für die im ...r Regierung ausgestellte Einrichtung eines physikalischen Hörsaales, ferners in der ...deutschen Unterrichtsausstellung, Abteilung: wissenschaftliche Instrumente.

...ßen der Ausstellung der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, Düsseldorf 1898: ...Goldene Medaillen Leipzig 1897, Weltausstellung Paris 1900, Danzig 1897, Lübeck 1901.

...ausführlichen *Katalogausfällen, Beschreibungen, Referenzen usw. gratis und franko.*

E. Leybold's Nachfolger, Cöln

Neuer episkopischer Ansatz
zu unserem Universal-Projektionsapparat

D.R.G.M.

ermöglicht auf einfachste Weise die Projektion von liegenden oder aufrechtstehenden undurchsichtigen Gegenständen, Zeichnungen, Präparaten und dergl.

Durch diesen neuen Zusatzapparat ist unser

Universal-Projektionsapparat

so weit vervollständigt, daß er sämtliche Vorlesungsversuche bei mäßigen Anschaffungskosten ermöglicht.

Unser Universal-Projektionsapparat ermöglicht die Projektion von Glasbildern, chemischen und physikalischen Versuchen, undurchsichtigen Gegenständen, mikroskopischen Präparaten, und dient ferner zu Versuchen über Spektralanalyse, Interferenz, Beugung, Polarisation und Doppelbrechung durch einfaches Auswechseln von Ansätzen ohne Zuhilfenahme einer optischen Bank.

Diesen Universal-Projektionsapparat haben wir in den letzten 8 Jahren an über 100 Institute geliefert. Zahlreiche Anerkennungen.

Universal-Stativ für Projektionsapparate mit Verlängerungsplatten. Dieselben können nach Wahl an der oberen oder unteren Mittelplatte des Stativs befestigt werden (siehe Figur).

Illustrierte Sonderliste über Projektionsapparate wird auf Wunsch zugesandt.

Alleinige Inseratenannahme durch: **Max Gelsdorf, Leipzig-Gohlis, Wittestr. 9.**
Mit einer Beilage von **Siemens & Halske**, Berlin-Westend.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1905. № 10.

ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 17. HEFT 5.

DER GANZEN REIHE 322. BANDES 5. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG, 1905.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ROSSPLATZ 17.

Bestellungen auf die „Annalen" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den ...

Inhalt.

		Seite
1.	P. Ewers. Die Spitzenentladung in ein- und zweiatomigen Gasen	781
2.	E. Madelung. Über Magnetisierung durch schnellverlaufende Ströme und die Wirkungsweise des Rutherford-Marconischen Magnetdetektors	861
3.	A. Einstein. Zur Elektrodynamik bewegter Körper	891
4.	H. Greinacher und K. Herrmann. Über eine an dünnen Isolatorschichten beobachtete Erscheinung	922
5.	R. Reiger. Lichtelektrische Zerstreuung an Isolatoren bei Atmosphärendruck	935
6.	R. Reiger. Über das Verhältnis ε/μ bei Kathodenstrahlen verschiedenen Ursprunges	947
7.	E. Aschkinass. Die Wärmestrahlung der Metalle	960
8.	E. Warburg. Über die Reflexion der Kathodenstrahlen an dünnen Metallblättchen. Nach Versuchen von S. Williams mitgeteilt	977
9.	K. Olszewski. Ein Beitrag zur Bestimmung des kritischen Punktes des Wasserstoffs	986
10.	K. Olszewski. Weitere Versuche, das Helium zu verflüssigen	994
11.	Edmund Wiersch. Über die Deutlichkeit akustischer Reproduktionen unter dem Einfluß der Eigentöne, sowie über Membranen zur möglichst deutlichen Wiedergabe der Sprache	999
12.	F. Himstedt und G. Meyer. Über die Bildung von Helium aus der Radiumemanation	1005
13.	Georg W. A. Kahlbaum. Notiz über die verzerrten Bilder, welche durch Radiumbromid auf der photographischen Platte hervorgerufen werden. (Hierzu Taf. V.)	1009
14.	Carl Forch. Das Molekularvolum des gelösten Naphtalins	1012
15.	W. Nernst und H. Hausrath. Zur Bestimmung der Gefrierpunkte verdünnter Lösungen (Antwort an Hrn. Meyer-Wildermann)	1018

Manuskripte sind an den Herausgeber, **Professor Dr. P. Drude**, zu senden. Seine Adresse ist **Berlin N.W. 7**, Neue Wilhelmstr. 16.

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

1905. № 10.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 17.

1. *Die Spitzenentladung in ein- und zweiatomigen Gasen;* von *P. Ewers.*

Bekanntlich haben die Erscheinungen der elektrischen Gasentladungen durch die Vorstellung frei beweglicher Ionen in den letzten Jahren eine außerordentliche Förderung erfahren, und es ist uns möglich geworden in den Mechanismus dieser früher nur schwer zu deutenden Phänomene einen viel tieferen Einblick zu erhalten, als dieses wohl sonst irgendwie möglich gewesen wäre. Nur auf einem Gebiete scheint die Ionentheorie noch nicht zu vollständiger Klärung vorgedrungen zu sein, und zwar gerade auf demjenigen, welches zu den scheinbar einfachsten und fundamentalsten des ganzen Erscheinungsgebietes gehört, nämlich dem der *Spitzenentladung*, bei der bekanntlich die eine Elektrode von einer Spitze gebildet wird und die Entladung bei verhältnismäßig hohen Drucken zu einer in der Nähe angebrachten ebenen Elektrode von großer Oberfläche übergeht. Der Grund hierfür scheint darin zu liegen, daß man bisher noch nicht über größere unter vollständig identischen Bedingungen angestellte Beobachtungsreihen verfügte, wenn auch eine große Anzahl überaus wertvoller einzelner Erfahrungen auf dem genannten Gebiete bereits vorliegen.

Es sei mir gestattet, zunächst einen kurzen Abriß über die wesentlichsten bisher anderweitig erhaltenen Resultate zu geben:

Die *Leuchterscheinung* ist bei dieser Entladungsart und für Drucke, die nicht viel tiefer als der Atmosphärendruck liegen, auf die unmittelbarste Nähe der Spitze beschränkt, so daß nur ein je nach der Gasfüllung verschieden gefärbter Lichtpunkt an dieser sichtbar ist. Entströmt derselben negative Elektrizität in Luft, und beobachtet man den in diesem Falle

bläulichen Stern durch das Mikroskop[1]), so läßt sich derselbe in dieselben drei Schichten mit denselben Färbungen auflösen, wie sie bei tiefen Drucken in einem Geisslerrohre bei der Glimmentladung mit bloßem Auge sichtbar sind: das negative Glimmlicht, der Faradaysche Dunkelraum und der positive Büschel. Die entsprechende Erscheinung hat J. Stark, der auch eine Theorie der Spitzenentladung auf Grund der Ionentheorie ausgearbeitet hat, schon früher[2]) direkt beobachtet. Der Unterschied der negativen Spitzenentladung von der Glimmentladung besteht hiernach darin, daß der positive Büschel sich bei der letzteren bis zur Anode erstreckt, bei der Spitzenentladung dagegen schon in unmittelbarster Nähe der Spitze (bis zu 0,1 mm Entfernung in der Luft) endigt.

Bei positiver Spitze ist unter dem Mikroskop bei schwacher Stromstärke nur eine die Spitze überziehende dünne Lichthaut zu bemerken; wird die Stromstärke aber mehr und mehr vergrößert, so wird ein feiner Büschel sichtbar, der schließlich die Plattenelektrode erreicht. Durch Erhöhung der Stromstärke, Verkleinerung des Elektrodenabstandes oder Erniedrigung des Gasdruckes geht der positive Spitzenstrom unstetig in den Glimmstrom über.

Früher wurde allgemein die Ansicht vertreten[3]), daß sich außerhalb des Lichtpunktes an der Spitze nur *eine* Ionenart, und zwar die, welche das Zeichen der Spitze hat, bewege, so daß also Ionenbildung bei einer reinen Spitzenentladung nur in unmittelbarster Nähe der Spitze stattfinden sollte. Nun hat aber Warburg[4]) nachgewiesen, daß auch in dem ganzen Faradayschen Dunkelraume die Leitung durch beide Ionenarten vermittelt werden muß, da man unter der Annahme nur einer Ionenart auf Geschwindigkeiten derselben kommt, wie sie bei gewöhnlichen Kathodenstrahlen vorkommen, was an sich bei den höheren Gasdrucken gar nicht wahrscheinlich ist,

1) E. Warburg, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. **6.** p. 209 bis 210. 1904.

2) J. Stark, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. **6.** p. 104 bis 120. 1904.

3) Vgl. auch E. Warburg, Ann. d. Phys. **2.** p. 295—316. 1900.

4) E. Warburg, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin **48.** p. 1062—1067. 1902.

und welche ihrerseits schon allein beide Ionenarten in Freiheit gesetzt haben würden. Auch Campbell[1]) fand bei der Erforschung des Mechanismus der Spitzenentladung mittels der Methode der Kondensation von Wasserdampf bei adiabatischer Expansion, daß neben positiven Ionen immer negative Ionen, also auch bei der sogenannten positiven Spitzenentladung, vorhanden sein müssen, damit eine Entladung stattfindet.

Die Geschwindigkeiten, welche die Ionen bei der Spitzenentladung in einem Felde von der Stärke Eins erlangen, d. h. also die absoluten Beweglichkeiten, sind von Chattock[2]) für Luft und von Chattock, Walker und Dixon[3]) noch für einige andere Gase gemessen worden, und es ergaben sich die gleichen Werte, wie bei den durch Röntgenstrahlen erzeugten Ionen.

Durch die Ionen, welche den von der Spitze ausgehenden Strom bilden, wird infolge der großen Reibung derselben in dem Gase das letztere mit in Bewegung versetzt, und es tritt die als „elektrischer Wind" bezeichnete Erscheinung auf. Mit derselben ist natürlich eine Reaktionswirkung auf die Spitze selbst verbunden, welche dieselbe in der entgegengesetzten Richtung zurückzutreiben sucht (der bekannte Vorlesungsversuch des Rotationsrädchens). Arrhenius[4]) hat diese Reaktionswirkungen genauer untersucht und ist dabei zu dem Resultat gekommen, daß bei positiver Spitze und konstanter Stromstärke die Reaktion in Luft dem Gasdrucke proportional, bei verschiedenen Gasen und gleichem Drucke nahezu der Quadratwurzel aus dem Molekulargewichte proportional ist. Bei gleich starkem negativen Strome ist die Reaktion geringer, und zwar nimmt das Verhältnis der positiven zur negativen Reaktion mit abnehmendem Drucke ganz bedeutend zu: von dem 1,9 fachen bei 70 cm Hg bis zum 15 fachen bei 5,1 cm Hg.

Die ersten quantitativen, wenn auch nur relativen Messungen der verschiedenen die Spitzenentladung bedingenden Größen

1) N. R. Campbell, Phil. Mag. (6) **6.** p. 618—627. 1903.

2) A. P. Chattock, Phil. Mag. **48.** p. 401—420. 1899.

3) A. P. Chattock, W. E. Walker u. E. H. Dixon, Phil. Mag. l. p. 79—98. 1901.

4) Sv. Arrhenius, Wied. Ann. **63.** p. 305—313. 1897.

sind von W. C. Röntgen[1]) ausgeführt worden. Derselbe beobachtete, daß zum Einleiten einer Entladung von einer Spitze zu einer Platte ein wenn auch nicht konstantes, so doch ein Potential von einer gewissen Höhe erforderlich ist. Ist die Entladung einmal vorhanden und erniedrigt man das Potential wieder, so nimmt die Entladung stetig ab; sie hört aber erst bei einem Potentiale, welches wesentlich niedriger liegt als dasjenige, bei welchem die Entladung anfing, wieder vollständig auf. Dieses Potential, bei welchem die Entladung aufhört, wird von ihm *Minimumpotential* (M. P.) genannt. Die Untersuchungen Röntgens beschränken sich im wesentlichen auf eine *positiv* geladene Spitze, und es wurden die folgenden einfachen Beziehungen erhalten:

1. Bei Drucken über 200 mm Hg ist die Zunahme des Druckes für trockene, kohlensäurefreie Luft wenigstens sehr nahe der Zunahme des Minimumpotentiales proportional. Unter dieser Grenze nimmt das Minimumpotential verhältnismäßig viel rascher ab.

2. Für verschiedene Gase ergab sich bei demselben Drucke (205 und 110 mm Hg) das Produkt aus der mittleren freien Weglänge und dem Minimumpotentiale nahezu konstant.

3. Bei feuchter Luft ist das Minimumpotential viel größer, als bei trockener.

4. Unter gleichen Umständen ist für Luft und Wasserstoff das Minimumpotential bei negativer Ladung der Spitze kleiner als bei positiver.

Für die Beziehungen zwischen der entladenen Elektrizitätsmenge und der Potentialdifferenz zwischen Spitze und Platte bei einem bestimmten Drucke, sowie für die entladene Elektrizitätsmenge und Druck bei konstanter Potentialdifferenz ließen sich dagegen für Luft keine einfachen Beziehungen erkennen.

Warburg[2]) fand für Luft, daß für Potentiale zwischen ± 4800 und ± 12000 Volt bei einem Abstande von Spitze–Platte von 1—7 cm zwischen der in der Achse des Apparates

1) W. C. Röntgen, Gött. Nachr. p. 390—404. 1878.
2) E. Warburg, Wied. Ann. **67.** p. 69—83. 1899.

übergestrahlten Elektrizitätsmenge E und dem Potentiale V die Beziehung gilt:

$$E = C.V(V - M),$$

wo C eine von den Dimensionen des Apparates abhängige Konstante und M das Minimumpotential ist.

Sieveking[1]) stellte für Potentiale kleiner als ± 5000 Volt die Formel

$$E = a(V - M)$$

als seinen Versuchen entsprechend auf, wo a eine andere Konstante vorstellt.

Tamm[2]) findet für Luft, daß das zu Anfang einer Versuchsreihe bestimmte Minimumpotential immer größer war als das am Ende einer solchen, d. h. also, daß das Minimumpotential einen kleineren Wert erlangt, wenn man das Potential der Spitze immer mehr über das Anfangspotential erhöht. Er stellt die Formel auf:

$$E = c.V\left(V - \frac{M_1 + M_2}{2}\right),$$

wo M_1 also der Wert des Minimumpotentiales ist, welcher eintritt, wenn man die Spannung nicht weit über das Minimumpotential erhöht hat, dagegen M_2 das durch lebhaften Stromdurchgang verminderte Minimumpotential.

Als Beziehung zwischen den bei verschiedenen Drucken übertragenen Elektrizitätsmengen stellte letzterer weiter die empirische Formel auf:

$$E_x = E_{76}\left\{\frac{76}{x} - \sqrt[3]{\frac{V}{10^5}}\lg\left(\frac{76}{x}\right)\right\}^2,$$

wo V das Spitzenpotential bedeutet, und zwar für beide Vorzeichen.

Als Abhängigkeit des Minimumpotentiales vom Drucke wurde gefunden:

$$M_x = M_{76} \cdot \frac{1}{\sqrt{\frac{76}{x} - \lg\left(\frac{76}{x}\right)}},$$

wo die M wieder die obigen Mittelwerte $\frac{1}{2}(M_1 + M_2)$ vorstellen.

1) H. Sieveking, Ann. d. Phys. **1.** p. 299—311. 1900.
2) F. Tamm, Ann. d. Phys. **6.** p. 259—279. 1901.

Welchen Einfluß die Schärfe der Spitze auf das Minimumpotential ausübt, ist von Precht[1]) untersucht worden. Außerordentlich scharfe Spitzen lassen sich bis rund 2500 Volt (in Luft) laden, ohne daß ein andauerndes Ausströmen stattfindet, dagegen erfolgen kleinere momentane Entladungen schon bei beträchtlich geringerer Spannung. Es zeigte sich ferner, daß zu einem kleineren Spitzenwinkel auch ein kleineres Potential gehört; dabei wurde beobachtet, daß die Spitze bei der positiven Entladung zerstäubt, während sie bei der negativen unverändert bleibt. Daß das negative Entladungspotential im allgemeinen kleiner als das positive gefunden wird, beruht auf der besonderen Versuchsanordnung, nämlich daß die Entladung gewöhnlich von einer Spitze zu einer in der Nähe angebrachten Plattenelektrode von großer Oberfläche stattfindet. Wird eine Spitze derart frei aufgestellt, daß sich keine Leiter in größerer Nähe befinden, so kann man oft das umgekehrte Verhalten beobachten, nämlich daß jetzt das positive Entladungspotential einen kleineren Wert besitzt als das negative.

Hier mag auf die bekannte, als elektrische Ventilwirkung bezeichnete Erscheinung hingewiesen werden. Schaltet man zwei Anordnungen von der oben besprochenen Art, bei denen immer eine ausgedehnte Plattenelektrode einer feinen Spitze gegenübersteht, einander derart parallel, daß die Platte der einen Anordnung mit der Spitze der anderen metallisch verbunden ist und entsprechend die beiden anderen Elektroden, und führt man dieser Kombination hochgespannten Wechselstrom zu, so ergibt sich, daß in jedem der beiden Ventile immer nur ein Strom *eines* Vorzeichens die Luftstrecke durchbricht, und zwar derjenige, wie man gewöhnlich sagt, bei dem die positive Elektrizität von der Platte zur Spitze übergeht. Diese Erscheinung entspricht also vollkommen den obigen Angaben.

Ändert man die Entfernung von der Spitze zur Platte, so kann man beobachten, daß bei kleinem Abstande die Entladungsspannung bedeutend herabgedrückt wird, bei wachsendem Abstande nimmt die Verminderung anfangs schnell, später sehr langsam ab.

1) J. Precht, Wied. Ann. **49**. p. 150—188. 1893.

Der absolute Wert des Minimumpotentiales erwies sich sehr
von abhängig, wie weit über das Anfangspotential hinaus die
pannung, und somit auch die Stromstärke gesteigert war, und
ich davon, wie lange Zeit die Entladung gedauert hatte, d. h.
so, *die Vorgeschichte des Gases ist bei der Entladung von wesent-
her Bedeutung*. Darum muß man bei diesen Untersuchungen
mer erst eine gewisse Zeit verstreichen lassen, wenn man
ne Messungsreihe beendet hat, bevor man eine folgende be-
nnt. Die Entladung hörte unter diesen Umständen nach
recht schon bei höheren Spannungswerten, jedenfalls infolge
r Ladung der Luft vor der Spitze, ganz auf; Tamm hatte
ter diesen Umständen (vgl. p. 785) eine Erniedrigung des
inimumpotentiales konstatiert.

Einen wie großen Einfluß geringe Verunreinigungen in
inen Gasen vor allem auf die negative Spitzenentladung aus-
en können, zeigen Versuche Warburgs[1]), welcher den Ein-
ß geringer Sauerstoffbeimengungen zu sonst reinem Stick-
off und Wasserstoff untersuchte. Während bei ganz reinen
sen und etwa 3000—4000 Volt Spannungsdifferenz die Strom-
rke bei negativer Spitze über 200 mal so groß war, als bei
sitiver, war dieselbe bei nur geringem Sauerstoffgehalte etwa
bis höchstens 20 mal so groß. Dieses Verhalten wird dadurch
klärt, daß der Sauerstoff das Bestreben zeigt, vor allem an
n Trägern der negativen Elektrizität zu kondensieren und
ren Beweglichkeit und somit auch das Ionisierungsvermögen
rselben herabzusetzen. Darum hat man bei Untersuchungen
er die Spitzenentladung in erster Linie auf allergrößte Rein-
hkeit sowohl bei der Herstellung der Gase, als auch beim
ufbau des Untersuchungsapparates zu sehen.

Über den Einfluß der Temperatur auf die Spitzenentladung
Stickstoff und Wasserstoff liegen ebenfalls Versuche von
arburg[2]) vor. Die Leitung in einem Gase wird für negatives
itzenpotential bei Abkühlung verbessert, der Einfluß ist für
ckstoff größer als für Wasserstoff. Auch das negative
nimumpotential wird durch Abkühlung verringert. Der

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. 2. p. 295—316. 1900.
2) E. Warburg, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 1062—1067. 1902.

Temperatureinfluß ist bei positiver Entladung viel kleiner, und wird bei kleinen Potentialdifferenzen in demselben, bei größeren in entgegengesetztem Sinne als bei negativer Entladung ausgeübt. Das Minimumpotential für die positive Entladung nimmt ebenfalls mit sinkender Temperatur ab.

Auch im Helium ist bereits die Spitzenentladung von Warburg[1]) untersucht worden, doch ist an der zitierten Stelle nur wenig hierüber mitgeteilt: die negative Leitung des Heliums übertrifft die des Wasserstoffs und Stickstoffs bei weitem; die Maschine war indessen nicht imstande, eine höhere Potentialdifferenz als -590 Volt im Helium hervorzubringen, während die positive Entladung $+5090$ Volt zuließ.

Man sieht also, daß es unbedingt notwendig ist, eine Reihe von *reinen* Gasen, namentlich auch die einatomigen, die in dieser Beziehung so ganz besondere Eigentümlichkeiten zeigen, systematisch durchzuuntersuchen, und dabei Druck und Temperatur gleichzeitig möglichst zu variieren. Ich war also vor allem darauf bedacht, mit Gasen zu arbeiten, die von einer Reinheit sind, wie sie sich überhaupt nur mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln darstellen lassen. Als wesentlicher Faktor ist in den allerletzten Jahren der Umstand in den Vordergrund getreten, daß man die von ihrer Darstellung her immer mehr oder weniger feuchten Gase mittels flüssiger Luft durch Ausfrieren des Wasserdampfes oder durch direkte Kondensation[2]) derselben mittels flüssiger Luft und nachheriges Verdampfenlassen, man kann wohl sagen, vollkommen trocken darstellen kann. Da natürlich auch alle Fettdämpfe ferngehalten werden mußten, wenn ihr Dampfdruck bei den verhältnismäßig hohen Drucken auch nur minimal ins Gewicht fallen konnte, so wurden doch von einer bestimmten Stelle der Anordnung an, an der sich ein Quecksilberabschluß befand, weder Schliffe noch gefettete Hähne verwendet. Dagegen konnte das eigentliche Prüfungsgefäß von den übrigen Apparatteilen durch einen aus zwei verschiedenen Glassorten bestehenden ungefetteten Glashahn, der außen nur mit Quecksilber

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. **2.** p. 295—316. 1900.

2) Vgl. H. Ebert u. P. Ewers, Ann. d. Phys. **10.** p. 72—104. 1903; K. T. Fischer u. H. Alt, Münch. Ber. **32.** p. 118—151. 1902.

gedichtet war, und sehr gut dicht hielt, abgeschlossen werden. Die Quecksilberdämpfe wurden zunächst, zum Teil wenigstens, durch ein mit Kupferspänen und Schwefelstückchen gefülltes Rohr zurückgehalten, sodann aber durch flüssige Luft vollkommen kondensiert.

Um die Gase unter ganz identischen Bedingungen untersuchen zu können, mußte der Apparat während der Dauer sämtlicher Untersuchungen beieinander bleiben. Man war dann darauf angewiesen, immer dieselbe Spitze verwenden zu müssen. Dieses könnte bedenklich erscheinen gerade mit Rücksicht auf die bekannte höchst merkwürdige Erscheinung der Edelgase, in das Spitzenmaterial hineinzukriechen und dasselbe zu korrodieren. Darum mußte ich eine sehr scharfe Kontrolle üben und nach Beendigung der Messungsreihen nochmals einige Reihen mit einem von den zuerst geprüften Gasen ausführen. Ergaben sich dann innerhalb der Genauigkeitsgrenzen, die man von den Resultaten erwarten konnte, die gleichen Werte, wie zu Anfang, so war damit nachgewiesen, daß die gewonnenen Resultate von der Verwendungsdauer der Spitze unabhängig sind. In der Tat erwies sich mit einer Kontrollreihe, die mit Wasserstoff ausgeführt wurde, die gewünschte Unabhängigkeit vollkommen bestätigt.

Apparate.

Als Elektrizitätsquelle diente eine 40-plattige, sich selbst erregende Töplersche Influenzmaschine[1]) mit 20 beweglichen und 20 feststehenden Scheiben aus dem mechanischen Institute von Oskar Leuner in Dresden, welche bis zu etwa 10000 Volt Spannungsdifferenz im Maximum einen Strom von etwa $3{,}6 \cdot 10^{-4}$ Amp. Stärke lieferte. Um die Schwankungen in der Stromstärke zu beseitigen, welche durch unvermeidliche Ungleichmäßigkeiten im Gange der Maschine auftreten, da dieselbe durch einen Elektromotor angetrieben wurde, der von der Lichtleitung des hiesigen Institutes unter Vorschalten eines entsprechenden Widerstandes gespeist wurde, wurde immer gerade *der* Pol der Maschine, welcher mit der Spitze des Entladungsgefäßes verbunden war, mit den inneren Belegen zweier größerer Leidener Flaschen verbunden, deren äußere Belege

1) Vgl. P. Ewers, Wied. Ann. **69.** p. 167—199. 1899.

dauernd an Erde lagen. Der andere Pol der Maschine war dann ebenfalls immer zur Erde abgeleitet.

Die übertragenen Elektrizitätsmengen wurden mit einem isoliert aufgestellten Edelmannschen Differentialspulengalvanometer mit Spiegelablesung gemessen, dessen eine Wickelung, um eine möglichst große Dämpfung zu erzielen, kurz geschlossen war. Um dasselbe für einen möglichst großen Strombereich verwenden zu können, konnten zwei abgepaßte Widerstände zu demselben parallel geschaltet werden. Die Empfindlichkeitsbereiche waren bei 2 m Skalenabstand und 200 Skt. (Doppelmillimeter):

1. Ohne Parallelwiderstand $1{,}35 \cdot 10^{-8}$ bis $2{,}7 \cdot 10^{-6}$ Amp.
2. Mit großem Parallelwiderstand (21 Ω) $1{,}35 \cdot 10^{-7}$ bis $2{,}7 \cdot 10^{-5}$ Amp.
3. Mit kleinem Parallelwiderstand (1 Ω) $2{,}6 \cdot 10^{-6}$ bis $5{,}2 \cdot 10^{-4}$ Amp.

Dieses Galvanometer war zwischen Entladungsapparat und Erde geschaltet.

Die Spannungen wurden mit einem von Prof. Th. Edelmann gebauten Ebert-Hofmannschen Plattenvoltmeter gemessen, welches bei bifilarer Suspension des in der Mitte zwischen den beiden Platten, denen für die folgenden Versuche eine ein für allemal feste Stellung gegeben war, angebrachten Rotationsellipsoids für Messungen bis zu 10000 Volt verwendet werden konnte. Da das Instrument ursprünglich zum Messen von Wechselstromspannungen konstruiert war, so mußte eine besondere Schaltung angewandt werden, um es auch für die hier zur Verwendung kommenden Gleichspannungen benutzen zu können. Schematisch gezeichnet besteht das Instrument (Fig. 1) aus den folgenden wesentlichen Teilen: den beiden zur Erzeugung des möglichst homogenen elektrischen Feldes dienenden kreisrunden Platten P_1 und P_2, die jede für sich vom Gehäuse isoliert aufgestellt ist und ihre eigene Zuleitung hat, und dem Drehkörper R, der durch die metallische Aufhängung mit dem ganzen übrigen Apparate leitend verbunden ist. Hat man Wechselstrom zu messen, so legt man die Pole an die Klemmen K_1 und K_2, und der in der Mitte befindliche Körper R

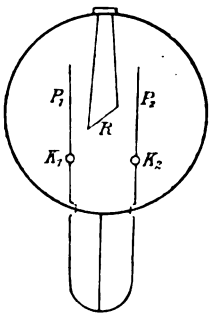


Fig. 1.

befindet sich dauernd mit dem zur Erde abgeleiteten Gehäuse auf dem Potentiale 0, d. h. auf dem arithmetischen Mittelwerte der Spannungen auf den beiden Platten P_1 und P_2. Die angreifenden Kräfte liegen symmetrisch zur Drehungsachse und bilden ein Kräftepaar, es erfolgt eine reine Drehung, das Ellipsoid erfährt keinen einseitigen Zug. Würde man nun beim Messen von Gleichspannungen etwa die Platte P_1 an Erde legen, die Platte P_2 mit dem zu messenden hohen Potentiale verbinden und den Drehkörper samt Gehäuse entweder isoliert aufstellen, indem das ganze Instrument auf Paraffinklötze gestellt wird, oder auch zur Erde ableiten, so hat P_1 konstant das Potential 0, R hat im ersten Falle anfangs das Potential 0 und bekommt allmählich höchstens eine Ladung durch Isolationsfehler, und P_2 befindet sich auf dem zu messenden Potentiale. Da demnach P_1 und R gleiches oder doch nahezu gleiches Potential haben, P_2 aber ein wesentlich verschiedenes, so haben wir hier kein reines Kräftepaar, sondern der ganze Körper R wird in der Hauptsache von P_2 angezogen und erfährt natürlich auch gleichzeitig eine kleine Drehung. Da das Instrument in seiner praktischen Ausführung mit einer sehr guten Kupferdämpfung versehen ist, die den dämpfenden Körper sehr eng umschließt, so verträgt das Ellipsoid nur ganz geringe Abweichungen aus der Achse des Instrumentes, so daß es schon bei kleinen Spannungen unter den soeben geschilderten Verhältnissen „hängen" würde. Man kann dasselbe nun auf einfache Weise in ein sehr brauchbares Gleichstrominstrument für hohe Spannungen verwandeln. Man hat nur dafür zu sorgen, daß die Verhältnisse die analogen wie bei den Wechselstrommessungen sind, d. h. der Rotationskörper R muß sich immer auf einem Potentiale befinden, welches gleich dem arithmetischen Mittel der Potentiale von P_1 und P_2 ist. Dieses wurde in *der* Weise herbeigeführt, daß die beiden Klemmen K_1 und K_2 durch einen etwa 1 m langen mit Glyzerin befeuchteten frei hängenden Baumwollfaden verbunden wurden, zu dessen Mitte ein mit dem auf Paraffin isoliert aufgestellten Gehäuse und also auch mit R verbundener Kupferdraht führte. Der Widerstand dieser feuchten Schnur war so groß, daß ein merklicher Stromverlust durch diesen Nebenschluß sich nicht fühlbar machte, da die Maschine ge-

nügend nachzuliefern imstande war. Auf diese Weise befand sich R immer auf einem Potentiale, das gleich der Hälfte des an P_2 angelegten war. Bei dieser Anordnung hat sich dann das Instrument bis 10000 Volt völlig bewährt. Die Eichung des Instrumentes wurde mit Hilfe eines absoluten Zylinderelektrometers nach Bichat und Blondlot[1]) ausgeführt, und die Eichkurven für die verschieden weiten Bifilaraufhängungen lieferten, wie auch gefordert wird, wenn man die Spannungen als Abszissen und die Quadratwurzeln aus den Ausschlägen als Ordinaten aufträgt, genau gerade Linien.

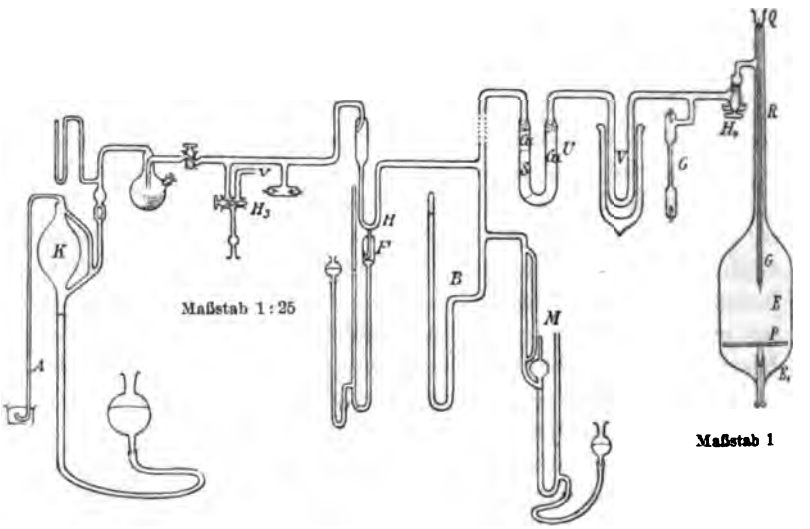


Fig. 2.

Die höheren Drucke wurden mit einem von der Glasinstrumentenfabrik Joh. Greiner in München zum Anschmelzen an den übrigen Apparataufbau hergestellten Quecksilberbarometer mit Spiegelglasskala, sehr tiefe Drucke mit einem McLeodschen Manometer gemessen; die Angaben des letzteren kommen bei den eigentlichen Messungen aber nicht vor; sie dienten nur dazu, festzustellen, daß nach dem Untersuchen

1) E. Bichat u. R. Blondlot, Compt. rend. **102.** p. 753—756. 1886.

eines Gases auch die letzten Spuren desselben beseitigt waren, um sodann ein anderes Gas einführen zu können.

Alle diese Hilfsmittel sind natürlich ebenfalls von dem eigentlichen Versuchsgefäße durch ein mit Schwefelstückchen und Kupferspänen gefülltes Rohr sowie durch ein in flüssige Luft tauchendes U-Rohr getrennt.

Der Entladungsapparat bestand aus einem 7 cm weiten, etwa 9 cm langen Glasrohre, welches unten, wie in der Fig. 2 bei E_1 angedeutet, verschmolzen war und die Plattenelektrode P von 6 cm Durchmesser, aus vernickeltem Messing bestehend, trug. Oben war ein längeres, 0,8 cm weites Rohr R angesetzt, in dem sich das die Spitze aus Platin von 0,25 mm Dicke und 3 mm Länge tragende Glasrohr G befand. Der kürzeste Abstand von Spitze und Platte betrug 3,5 cm. Seitlich bei H_4 befand sich möglichst nahe an R der bereits oben p. 788 erwähnte ungefettete Glashahn mit Hg-Dichtung, so daß die Untersuchungen trotz der großen Temperaturdifferenzen, die angewandt wurden, doch bei konstanter Dichte ausgeführt werden konnten.

Der zur Spitze führende und mit ihr verlötete Draht führte zu dem Quecksilberkontakte Q.

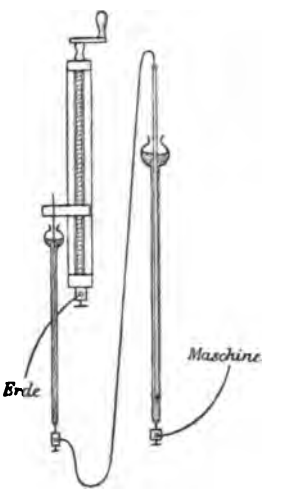


Fig. 3.

Die Regulierung der von der Maschine gelieferten Elektrizitätsmenge und somit auch der Spannung der Spitze geschah durch zwei hintereinandergeschaltete und nebeneinander angebrachte Glyzerinwiderstände, die zu dem Entladungsapparate parallel geschaltet waren. Der der Maschine zunächst geschaltete Widerstand, vgl. Fig. 3, bestand aus einem 50 cm langen, 4 mm weiten Glasrohre, in das unten ein Platindraht als Elektrode eingeschmolzen war, und das sich oben kugeltrichterförmig erweiterte, um ein Überfließen des Glyzerins beim Hineinschieben der zweiten Elektrode zu verhüten, die aus einem außen 3 mm weiten Glasrohre von etwa 60 cm Länge bestand, in das unten ebenfalls ein Platindraht eingeschmolzen

und mit dem im Innern des Rohres ein Kupferdraht verlötet war, der zu dem zweiten Glyzerinwiderstand führte. Während dieser erste Widerstand durch Herausziehen oder Hineinschieben des inneren Glasrohres ein schnelles Ändern der Spannung und der Stromstärke gestattete, diente der zweite vor allem dazu, auf eine bestimmte Spannung genau einstellen zu können und dieselbe längere Zeit konstant zu halten. In ein Glasrohr von 30 cm Länge, das oben wiederum kugelförmig erweitert war, war unten ein Platindraht eingeschmolzen. Im Innern des Rohres ließ sich ein an seinem unteren Ende mit einem kurzen Platindrahte versehener Kupferdraht dadurch verschieben, daß derselbe an eine mit einer Führung versehene Schraubenmutter angelötet war, und die Mutter sich auf einer etwa 25 cm langen Schraube von etwa 1 mm Ganghöhe mittels einer Kurbel fortbewegen ließ. Die Schraube, sowie die mit ihr verbundene Kurbel waren direkt mit der Erdleitung verbunden, so daß man hier ganz ungefährdet die Feinregulierung ausführen konnte.

Diese Regulierwiderstände waren an einem größeren Stative seitlich in einer solchen Höhe angebracht, daß man sie sitzend bequem mit der Hand fassen konnte. In Augenhöhe befanden sich zwei Fernrohre nebeneinander, deren äußere Okularblenden den gleichen Abstand wie die Pupillen des Beobachters voneinander hatten, und über denselben waren in den erforderlichen Stellungen zwei Skalen angebracht, so daß die ganzen Beziehungen zwischen den Spannungen und den Stromstärken genau gleichzeitig von einem Beobachter aufgenommen werden konnten.

Außerdem führten zu dem Beobachtungsplatze drei Schnüre, die gestatteten, entweder einen von den beiden oben p. 790 erwähnten Widerständen zum Galvanometer parallel zu schalten oder dasselbe kurz zu schließen. Die Kontakte bestanden alle aus Quecksilbernäpfchen in Paraffinklötzen, die durch isoliert angebrachte U-förmige Kupferdrähte mittels der eben erwähnten Schnüre verbunden werden konnten. Man konnte auf diese Weise mitten in einer Messungsreihe bequem die Nulllage des Instrumentes kontrollieren und ohne weiteres von einer der drei Empfindlichkeiten zu einer anderen übergehen.

An dem Stative war auch noch der oben p. 789 erwähnte

Kurbelwiderstand zum Ein- und Ausschalten des die Influenzmaschine treibenden Elektromotors angebracht.

Die Apparatanordnung war nun folgendermaßen getroffen, vgl. Fig. 2:

Von der Geisslerschen Quecksilberpumpe *K*, deren Gasableitungsrohr *A* unten U-förmig umgebogen war und in eine mit Quecksilber gefüllte pneumatische Wanne tauchte, um bei den zur Untersuchung kommenden Edelgasen dieselben wieder auffangen zu können, führte ein Rohr mit möglichst weitem Lumen zunächst zu einem Hahne, so daß die Pumpe für sich von der übrigen Apparatanordnung abgeschlossen werden konnte. Gleich darauf mündet von der Seite her ein Rohr, welches von einem mit einem Schliffstücke verschmolzenen Dreiweghahne kommt, durch den die zu untersuchenden Gase eingeleitet werden. Hierauf folgt ein kurzes weites Entladungsrohr, welches den Zweck hat, den Inhalt des ganzen Apparates bei sehr hohen Drucken bis Atmosphärendruck durch Hindurchsenden kräftiger Entladungen unter Zuhilfenahme einer Leidener Flasche untersuchen zu können. Bei *H* ist sodann ein Quecksilberabschluß angebracht, welcher für gewöhnlich geschlossen gehalten wird; in dem nun folgenden Apparatteile besteht alles nur aus Glas und somit ist jede Verunreinigung durch Fettdämpfe etc. besonders bei niederen Drucken vollkommen ausgeschlossen. Da man selten in der Lage ist, Quecksilberschläuche zu haben, die vollkommen dicht halten, so wurde bei dem Quecksilberabschlusse und dem sich anschließenden McLeodschen Manometer *M* die in der Figur skizzierte Anordnung getroffen.

Man erkennt sofort, daß in dem Falle, daß Luftblasen durch den Schlauch dringen, dieselben in dem offenen Seitenschenkel[1]) unbeschadet aufsteigen können und man nicht mehr zu befürchten braucht, daß sich die bei *F* zur Sicherheit noch angebrachte Luftfalle innerhalb kurzer Zeit einmal ganz füllen und so das in dem Apparate enthaltene Gas verunreinigt werden könnte. Bei *B* und *M* sind die oben p. 792 erwähnten Druckmeßinstrumente angebracht, nämlich das gewöhnliche

1) Vgl. H. Ebert, Anleitung zum Glasblasen III. Aufl. p. 97 u. 100. 1904.

Quecksilberbarometer und das McLeodsche Manometer. *U* ist ein mit Stückchen von Stangenschwefel und Kupferdrehspänen gefülltes U-Rohr, welches den Zweck hat, Quecksilberdämpfe nach Möglichkeit zurückzuhalten. Das U-Rohr *V* taucht in ein mit flüssiger Luft gefülltes kleines Weinholdsches[1]), sogenanntes Dewarsches Vakuumgefäß, durch welches das Gas nochmals getrocknet, von allen kondensierbaren Bestandteilen befreit und der Partialdruck des Quecksilbers auf ein Minimum herabgesetzt wird. Das Geisslerröhrchen *G* dient zur spektroskopischen Untersuchung der Gasfüllung bei tiefen Drucken. Die Anordnung endet in dem schon besprochenen eigentlichen Entladungsapparate *E*, welcher durch den Hahn H_4 von den übrigen Apparatteilen abgeschlossen werden kann.

Von den Polen der Influenzmaschine führten die beiden Drähte zu einem aus Paraffin hergestellten Kommutator, einer sogenannten Spinne; ein Draht führte von hier aus zu dem Entladungsapparate, und an ihn waren die zu den Leidener Flaschen, dem Voltmeter und den Regulierwiderständen führenden Drähte an geeigneten Stellen angelötet, wie überhaupt alle Drahtverbindungen entweder verlötet waren oder der Kontakt durch Quecksilber hergestellt war; auf diese Weise konnten nirgends Funkenstrecken störend einwirken. Der Draht selbst war an verschiedenen Stellen an Hartgummiisolatoren mit Natrium-Innentrocknung aufgehängt und demnach ganz vorzüglich isoliert. Der zweite Draht war ebenso wie das Gehäuse der Influenzmaschine und die äußeren Belege der Leidener Flaschen an Erde gelegt.

Darstellung der untersuchten Gase.

Bei der großen Empfindlichkeit der Spitzenentladung schon kleinen Verunreinigungen gegenüber (vgl. oben p. 787) mußte eine ganz besondere Sorgfalt darauf verwendet werden, nur mit Apparaten zu arbeiten, die vollkommen aus Glas bestanden, d. h. deren einzelne Teile womöglich alle miteinander verschmolzen waren. Im folgenden möge etwas ausführlicher mitgeteilt werden, wie dieses erreicht wurde, und es ergab sich, daß die Gase von ganz besonderer Reinheit waren.

1) l. c. p. 64 u. 65.

1. Darstellung des Heliums.

Das für die Untersuchungen verwendete Helium wurde nach einer im hiesigen Institute ausprobierten Methode aus Cleveit durch Aufschließen mit Schwefelsäure dargestellt. Die Bereitung desselben zerfällt in zwei Stufen: a) Darstellung des Rohheliums, welches als Hauptverunreinigung noch Stickstoff enthält, b) Beseitigung aller Verunreinigungen, vor allem des Stickstoffs, durch Ausfunken.

a) Darstellung des Rohheliums.

Ein etwa 500 ccm fassender Kjeldalkolben wird mit 150 g gepulvertem Cleveit beschickt, und so viel Wasser hinzugesetzt, daß ein nicht zu dicker Brei entsteht. Der Kolben ist durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung ein Tropftrichterrohr etwa 2 cm weit in den Hals hineinführt, durch welches später 225 g reine Schwefelsäure zugesetzt werden; durch die zweite Bohrung führt ein von einem für kontinuierliche Gasentwickelung umgeänderten Thiele schen Kohlensäureentwickelungsapparate kommendes Glasrohr fast bis auf den Boden des Kolbens, auf jeden Fall in den wässerigen Cleveitbrei hinein. Hiermit wird bezweckt, durch Hindurchleiten von Kohlensäure die an dem gepulverten Gestein anhaftenden Luftbläschen fortzunehmen. Nach genügend langem Durchspülen des Kjeldalkolbens und der darauffolgenden Absorptionsgefäße mit Kohlensäure, bis alle Luft durch letztere verdrängt ist, kann der Kohlensäureentwickelungsapparat durch einen Glashahn abgeschlossen werden. Durch die dritte Bohrung führt das Gasableitungsrohr zu einer mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehenen Vorlage, die von einem weiteren Gefäße mit Abflußrohr umgeben ist, in dem sich Eiswasser und Eisstückchen befinden. Hier kondensiert, wenn der Kjeldalkolben nach dem Hinzusetzen der Schwefelsäure zum Cleveit mittels einer Bunsenflamme allmählich immer kräftiger erhitzt wird, das zum Aufschlemmen verwendete Wasser, so daß eine darauffolgende Schwefelsäuretrockenflasche lange Zeit genügend wirksam bleibt. Hinter die Trockenflasche ist ein Verbrennungsofen geschaltet, der mit Kupferoxyd beschickt ist, um nebenbei entstehende Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff zu absorbieren.

Hierauf folgen zwei Waschflaschen, die mit Chromsäurelösung beschickt sind, um nebenbei auftretende schweflige Säure zu absorbieren. Da das Helium nur in einer solchen Menge entwickelt wird, daß es nur einen kleinen Teil des Apparates anfüllen würde, so mußte es von einem langsamen Kohlensäurestrome mitgenommen werden. Es wurde schließlich durch ein Gasentbindungsrohr, welches an einer Stelle kugelförmig aufgeblasen war, um ein Rücksteigen der Kalilauge, über der das Gas aufgefangen wurde, zu verhindern, in eine Funkflasche geleitet und der Kohlensäurestrom erst dann abgestellt, wenn das Flüssigkeitsniveau in letzterer längere Zeit konstant blieb. Eine einmalige solche Prozedur lieferte bei der obigen Menge Cleveit etwa 120 ccm Rohhelium.

b) Das Ausfunken.

Unter mehrmaligem, gewöhnlich zweimaligem Hinzufügen von überschüssigem Sauerstoff wurde das Helium über Kalilauge gefunkt, bis kein Zurückgehen des Gasvolumens während 24 Stunden mehr zu konstatieren war. Darauf wurde das Gas durch einen auf die Funkflasche gesetzten Schliff nach Evakuieren aller Verbindungsräume in einem größeren Quecksilbergasometer hineingesaugt und von hier aus durch Hineinleiten in kleine, etwa 30 ccm fassende Auffangglöschen über Quecksilber durch reinsten Phosphor, der von außen durch Erwärmen mit einem Bunsenbrenner zur Entzündung gebracht wurde, von dem Sauerstoff befreit und durch das sich dabei bildende Phosphorpentoxyd zugleich vorgetrocknet. Die endgültige Trocknung geschah, wie bei allen Gasen, durch flüssige Luft. Das auf diese Weise erhaltene Helium erwies sich, spektral untersucht, vollkommen rein.

Es wurden im ganzen 950 ccm reinstes Helium dargestellt.

2. Darstellung des Argons.

Das Ausgangsmaterial für das Argon bildeten die Verdampfungsrückstände von etwa 1800 Liter flüssiger Luft, die uns in liebenswürdigster Weise von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, Abteilung für Gasverflüssigung in Höllriegels-

auth[1]) zur Verfügung gestellt waren. Nachdem diese Rückände bis auf zwei Liter eingedampft waren, holte ich mir den kostbaren Rest persönlich und ließ ihn noch acht Tage lang bis auf etwa einen Liter Flüssigkeit eindampfen, um ihn dann auf die Reindarstellung der in ihm enthaltenen Edelgase zu, zunächst des Argons, zu verarbeiten.

Die Reindarstellung des Argons wurde im wesentlichen nach dem von Ramsay und Travers[2]) angegebenen Verfahren in fünf Stufen ausgeführt:

a) Beseitigung des Sauerstoffs, b) des Stickstoffs, c) von Wasserstoff und Kohlenoxyd, d) Funken mit Sauerstoff über Kalilauge, e) Trennung von den übrigen Edelgasen durch fraktionierte Destillation.

a) Beseitigung des Sauerstoffs.

Eine nach der Hempelschen Methode[3]) (metallisches Kupfer in ammoniakalischer Lösung von anderthalbfach kohlensaurem Ammonium) ausgeführte Bestimmung des Sauerstoffgehaltes des direkt aus der Weinholdschen Flasche entweichenden Gasgemisches ergab zu Beginn der Sauerstoffabsorption 93,4 Proz. Sauerstoff.

Um die unter gewöhnlichen Verhältnissen nur sehr langsame Verdampfung zu beschleunigen, wurde ein dicker Kupferdraht gasdicht durch den Stopfen in die flüssige Luft geführt und draußen mit einer Bunsenflamme schwach erwärmt. Aus dem Absetzen des Reifes auf demselben konnte man sich eine ungefähre Vorstellung von dem Temperaturgradienten in demselben machen und die Wärmezufuhr dann leicht so regulieren, daß eine ganz bestimmte Gasmenge in einer bestimmten Zeit verdampfte. Im vorliegenden Falle verdampften bei mäßigem Glühen des Drahtes etwa 40 Liter Gas in der Stunde, wurde derselbe dagegen ganz weggelassen, nur 5,3 Liter stündlich.

Das entweichende Gas wurde durch glühendes Kupfer in drei Eisenrohren (sog. Mannesmannröhren), die an den Enden

1) Es soll nicht versäumt werden, auch an dieser Stelle nochmals dafür unseren Dank auszusprechen.

2) W. Ramsay und M. W. Travers, Phil. Trans. A. 197. S. 47 bis 90. 1901.

3) W. Hempel, Gasanalyse. III. Aufl. p. 143. 1900.

mit Verschraubungen versehen waren, von 3,3 cm lichter Weite, 2,5 mm Wandstärke und 105 cm Länge von Sauerstoff befreit. Jedes Rohr war imstande etwa 12 Liter Sauerstoff zu absorbieren, und da etwa 750 Liter gasförmiger Sauerstoff zu absorbieren waren, so mußte jedes der beiden Rohre über 30 mal reduziert werden. Die Rohre wurden nicht gleichzeitig zum Absorbieren verwendet, sondern während das eine absorbierte, wurde das andere reduziert und umgekehrt. Zur Reduktion waren, wie man leicht sieht, etwa 1500 Liter Wasserstoffgas erforderlich; da eine Bereitung solch enormer Wasserstoffmengen mit Hilfe eines Kippschen Apparates, der ja gewöhnlich zu Reduktionen verwendet wird, nicht möglich gewesen wäre, so wurde verdichteter, in Stahlbomben käuflicher Wasserstoff verwendet, der noch zum Zwecke der Reinigung durch eine Waschflasche mit Pyrogallol in Kalilauge, eine Waschflasche mit Kaliumpermanganat und zum Trocknen durch zwei Schwefelsäuretrockenflaschen geleitet wurde.

Da selbst bei nur gelindem Heizen mehr verdampfte, als absorbiert werden konnte, zumal eine Reduktion gewöhnlich doppelt solange dauerte als eine Oxydation, und da während der Nacht nicht gearbeitet wurde, so waren für diese erste Absorptionsstufe mehrere Gasometer erforderlich, in denen man die nicht absorbierten Verdampfungsprodukte aufspeichern konnte. Es waren die folgenden Zinkgasometer vorhanden, bez. wurden angeschafft: ein großer von 280 Liter Fassungsvermögen, ein mittlerer von 110 Liter und ein kleinerer von 41 Liter Inhalt. Anfangs wurde mit den beiden größeren Gasometern gearbeitet; erst als der Gasrest genügend weit zusammengeschrumpft war, wurde der größte außer Betrieb gesetzt und dafür der kleinste mitbenutzt. Aus der Zahl der Oxydationen der Verbrennungsröhren und ihrer Kapazität und der in den Gasometern noch vorhandenen Gasmenge wurde berechnet, daß etwa 800 Liter Gas erhalten wurden, die nach Absorption des Sauerstoffs auf 45 Liter zusammengingen.

Da nach Ladenburg und Krügel[1]) in der flüssigen Luft

1) A. Ladenburg u. C. Krügel, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. 2. p. 727—728. 1900.

das Krypton als gelöster fester Körper enthalten ist, so wurde der letzte Rest (8 Liter) besonders aufgefangen und soll auf Krypton weiter verarbeitet werden.

Mit einem kleinen Teile dieses Restes wurde das von C. Runge[1]) beobachtete Verhalten, explosiv zu sein, zu verifizieren versucht; es war aber nicht möglich, eine derartige Einwirkung des elektrischen Funkens auf das Gas zu bemerken, so daß die obige Bemerkung wohl in einer ganz besonderen Beschaffenheit (vielleicht Verunreinigung durch Kohlenwasserstoffe) der dort verwendeten Luft begründet sein dürfte.

b) Absorption von Stickstoff.

Der von Sauerstoff befreite Luftrest von 45 Liter wurde nunmehr von Stickstoff befreit. Dieses geschah ebenfalls in den schon oben p. 800 erwähnten Eisenrohren, die mit der Hempelschen Mischung[2]), einem Gemenge von 200 g Kalk, 40 g Magnesiumpulver und 10 g metallischem Natrium, beschickt wurden. Der Kalk war käuflicher Kalk aus Marmor, der in Portionen von 100 g in einem Graphittiegel in einem Perrotofen 3 Stunden lang direkt vor der Verwendung nochmals ausgeglüht wurde. Das Natrium wurde in einer Presse zu Draht gepreßt und direkt vor dem Zusammenmischen der Substanzen in kurze Stückchen geschnitten. Anfänglich wurden die Eisenrohre durch aufgeschliffene und durch Messingverschraubungen festgepreßte Kupferscheiben gedichtet und außen an den Verschraubungsstellen noch mit Wasserglas überzogen. Es erwies sich aber schließlich als vorteilhafter, die Verschraubungen noch zu verlöten.

Die Apparatanordnung war folgendermaßen getroffen: Von dem die 45 Liter Gas, aus denen der Stickstoff entfernt werden sollte, enthaltenden Gasometer führte ein Rohr zu zwei möglichst kleinen Waschflaschen, von denen die erste Kalilauge, die zweite konzentrierte Schwefelsäure enthielt. Von hier aus führte unter Zwischenschaltung eines Glashahnes ein Rohr zu einem mit Phosphorpentoxyd gefüllten Trockenrohre, welches auf seiner anderen Seite in das mit der Hempelschen Mischung

1) C. Runge, Astrophys. Journ. **10.** p. 73—79. 1899.
2) W. Hempel, Gasanalyse. III. Aufl. p. 150. 1900.

gefüllte Eisenrohr mittels Siegellack eingekittet war. Damit der Siegellack während des Heizens des Rohres nicht weich wurde, wurden mittels feuchter Tücher, die fast fortwährend mit kaltem Wasser begossen wurden, die Verkittungsstellen kühl gehalten. Auf der anderen Seite des Eisenrohres folgte zunächst wieder ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes Rohr und hierauf ein kleiner, durch einen Glashahn abschließbarer Gasometer, in dem die Edelgase nach dem Passieren der Hempelschen Mischung in nahezu reinem Zustande aufgefangen wurden.

Außerdem führte ein Seitenrohr zu einer gut funktionierenden Wasserstrahlpumpe und zu einem reduzierten Quecksilbermanometer, damit vor Beginn der Absorption der Apparat möglichst bequem evakuiert und die während etwa anderthalb Stunden nach dem Anheizen sich aus der Kalk–Magnesium–Natriummischung entwickelnden Gase, hauptsächlich Wasserstoff, leicht entfernt werden konnten. Es war auch noch ein Geißlerrohr und eine Quecksilberluftpumpe mit angeschlossen, so daß man während des Prozesses kleine Proben von dem Gase entnehmen und den Fortgang der Absorption überwachen konnte.

Wenn irgend möglich, wurde immer Glas gewählt und alles miteinander verschmolzen. Wo dieses indessen nicht angängig war, erwies sich ein sehr dickwandiger, frischer, roter sog. Quecksilberschlauch als sehr brauchbar, wenn die Schlauchenden außerdem noch mit Wachskolophoniumkitt überzogen wurden.

Eine Füllung mit der Hempelschen Mischung absorbierte etwa 7 Liter Stickstoff, so daß sechs Füllungen zur Absorption desselben erforderlich waren; es blieben schließlich 6 Liter Gas übrig.

Ramsay und Travers geben in ihrer oben erwähnten Arbeit an, man dürfe das Magnesium–Kalk–Gemisch nur bis zu schwacher Rotglut erhitzen, da sonst durch die bei dem Absorptionsprozeß auftretende Wärme das Rohr schmelzen könnte. Bei der vorliegenden Untersuchung stellte sich heraus, daß dieser Fall jedenfalls erst bei beträchtlich höheren Temperaturen eintreten wird; dagegen machte sich ein anderes Verhalten besonders zu Anfang, als der Grund noch nicht erkannt war, sehr störend bemerkbar, nämlich daß anfangs das Gasvolumen infolge der Stickstoffabsorption zwar beträchtlich ge-

ringer wurde, bei mehrmaligem Hinübersenden über die Mischung indessen bisweilen wieder zunahm und einmal sogar das ursprüngliche Volumen wieder erreicht wurde. Es zeigte sich nun, daß eine ganz bestimmte, verhältnismäßig tief liegende Temperatur für eine vollkommene Absorption des Stickstoffs erforderlich ist; wird dieselbe nicht erreicht, so wird nicht aller Stickstoff absorbiert, wird die Temperatur nur wenig überschritten, so wird die soeben gebildete Stickstoff–Calciumverbindung wieder gelöst.

c) Absorption von Wasserstoff und Kohlenoxyd.

Da der zur Absorption des Stickstoffs verwendete Kalk sich nicht vollkommen frei von Karbonat und Hydroxyd darstellen läßt, so bilden sich nebenbei immer kleine Mengen von Wasserstoff und Kohlenoxyd. Dieselben wurden dadurch beseitigt, daß man das Gas über Kupferoxyd in einem Verbrennungsofen schickte, in welchem der Wasserstoff zu Wasser oxydiert und das Kohlenoxyd zu Kohlensäure verbrannt wurde; letztere wurde durch Kalilauge absorbiert. Um in der Apparatanordnung kein Edelgas zurückzulassen, wurde mit Kohlensäure nachgespült.

Das so erhaltene, fast vollkommen reine Edelgasgemisch wurde zum Teil in zwei etwa $1\,^1/_2$ Liter fassenden Zinkgasometern mit Wasserabschluß, zum Teil in zwei etwa $1\,^1/_2$ Liter fassenden Glasgasometern mit einem Abschluß von konzentrierter Chlormagnesiumlösung aufgefangen und aufbewahrt.

d) Funken mit Sauerstoff über Kalilauge.

Zuerst wurden von dem in den Zinkgasometern aufgespeicherten Gase in einer Funkflasche nacheinander etwa je 150 ccm Gas mit 150 ccm reinem Sauerstoff versetzt und unter späterem nochmaligem Zusetzen einer entsprechenden Sauerstoffmenge so lange gefunkt, bis während 24 Stunden kein Rückgang des Gasvolumens mehr zu konstatieren war. Darauf wurde das Gas in der auf p. 798 angegebenen Weise vom Sauerstoff befreit und in den kleinen Gläschen aufgefangen. Dieselben wurden dann in zwei größeren dickwandigen Glasschalen, die etwa 3 cm hoch mit Quecksilber gefüllt waren, und die etwa 20 solcher Gläschen, welche senkrecht nebeneinander in

kleinen Haltern befestigt werden konnten, zu fassen imstande waren, aufgestellt und konnten so auch bequem transportiert werden.

Beim Funken dieses Edelgasgemisches wurde die sehr auffallende Bemerkung gemacht, daß bei jeder folgenden Füllung der Funkflasche mit Edelgas aus dem *Zink*gasometer nach dem Zusetzen des Sauerstoffs eine immer stärkere Explosion des Gasgemisches stattfand, sobald der erste Funke übersprang; schließlich wurde dieselbe sogar so heftig, daß der ganze Apparat zertrümmert wurde. Wurde das Edelgas dagegen einem der oben erwähnten Glasgasometer entnommen, so blieb die Explosion aus. Eine Erklärung hierfür wird jedenfalls in dem bekannten Verhalten zu finden sein, daß die Edelgase (auch in Geisslerschen Röhren) gerne in die Metalle hineinkriechen und sich an die Stelle des in ihnen enthaltenen Wasserstoffs setzen. Der Wasserstoff diffundiert dann in das im Gasometer enthaltene Gas, und somit waren nach dem Zusetzen des Sauerstoffs alle Vorbedingungen für eine regelrechte Knallgasexplosion erfüllt. Gegenversuche mit Luft, die in demselben Gasometer gleichlange gestanden hatte, ergaben in der Tat die Erscheinung nicht.

e) Trennung des Argons von den übrigen Edelgasen mittels fraktionierter Destillation.

Sobald eine genügende Menge Edelgas gefunkt und gephosphort war, wurde darangegangen, das Argon durch fraktionierte Destillation von den übrigen Edelgasen zu trennen. Zu dem Zwecke wurde das Edelgas zunächst aus den kleinen, durch Phosphor und Phosphorpentoxyd verunreinigten Gläschen mittels analoger Anordnungen, wie sie von Ramsay und Travers[1]) verwendet wurden, in einen etwas größeren Glasgasometer gesaugt, um dasselbe zuerst von den obigen Verunreinigungen zu befreien. Darauf wurde das Gas in den eigentlichen Fraktionierungsapparat übergefüllt, dessen in flüssige Luft tauchendes Kondensationskölbchen den Inhalt von 20 solchen Gläschen im verflüssigten Zustande aufzunehmen vermochte. Nachdem die Flüssigkeit, etwa $^1/_2$ ccm, einige Zeit

1) Vgl. H. Ebert, Glasblasen. III. Aufl. p. 105. 1904.

sich selbst überlassen gestanden hatte, so daß eine innige Vermischung derselben eingetreten war, wurde durch allmähliches Erniedrigen des Druckes über der Flüssigkeit durch Senken des Hebegefäßes bewirkt, daß die flüchtigsten Bestandteile, also in unserem Falle das Argon, zuerst verdampften. Dabei wurden die zu allererst verdampfenden 30 ccm Gas für sich aufgefangen und später wieder mitgefunkt, da in ihnen noch Spuren von Stickstoff enthalten sein konnten. Die Verdampfungsprodukte wurden wieder in kleinen Auffangegläschen aufgefangen und vorläufig in zwei Teile geteilt; die ersten $^3/_5$ wurden in ihren Gläschen belassen als in der Hauptsache Argon enthaltend; die letzten $^2/_5$, welche die schwerer verdampfenden Edelgase enthalten, wurden zusammen in einen Glasgasometer über Quecksilber gefüllt, um später auf Krypton etc. verarbeitet zu werden. Nach dieser ersten rohen Trennung wurde zu einer zweiten feineren geschritten, indem immer der Inhalt von 2 bez. 3 Gläschen in der Reihenfolge, wie sie bei der Verdampfung erhalten wurden, wieder gleichzeitig verflüssigt wurde und die ersten Verdampfungsprodukte, 1 bis 2 Gläschen, als nur Argon enthaltend vorläufig beiseite gesetzt und später in einen größeren Quecksilberglasgasometer von etwa 300 ccm Fassungsvermögen gefüllt wurden. Zu dem in dem Kondensationsgefäße zurückgebliebenen Reste von etwa 30 ccm Gas wurden dann wieder 2 Gläschen Edelgas zugetan und wieder der erste Teil der Verdampfungsprodukte wie vorhin beiseite gestellt. Diese Operation wurde so oft wiederholt, als Gas vorhanden war; der letzte Rest wurde schließlich besonders aufbewahrt, da in ihm noch Spuren von Krypton und Xenon vorhanden sind.

Diese Fraktionierung wurde mit mehreren Parallelreihen vorgenommen und es wurden auf diese Weise etwa 730 ccm ganz reines Argon erhalten und für die Versuche verwendet. Dieselben machen natürlich nur einen kleinen Teil der im ganzen aus dem Luftreste von 1800 Liter erhältlichen Argonmenge aus.

Eine spektroskopische Untersuchung des so gewonnenen Gases zeigte sämtliche charakteristischen Argonlinien und keine Linien, die nicht zu dem Spektrum gehören.

3. Darstellung des Wasserstoffs.

Um vollkommen reinen Wasserstoff zu erhalten, wurde der folgende Apparat zur elektrolytischen Wasserstoffgewinnung konstruiert. Das die Platinelektrode H von 60 cm² Oberfläche, Fig. 4, umschließende, etwa 2,5 cm weite Glasrohr J ist in das etwa 6 cm weite Rohr A eingeschmolzen, welches seinerseits die Elektrode O, ebenfalls von 60 cm² Oberfläche, enthält. Die Zuleitungen zu den Elektroden befinden sich bei E_1 und E_2. Der untere Rand von O befindet sich etwa 12 cm über dem unteren Rande von J. Seitlich bei S ist vermittelst eines Schliffes ein mit Hahn versehenes Kapillarrohr R angesetzt, welches in ein mit Quecksilber gefülltes, in der Höhe regulierbares Probierröhrchen P eintaucht. Oberhalb A trägt das Rohr J eine größere Kugel K_1, an die sich zwei kleinere Kugeln K_2 und K_3 anschließen. K_3 führt zu dem mit einem Hahne h versehenen Gasableitungsrohre C.

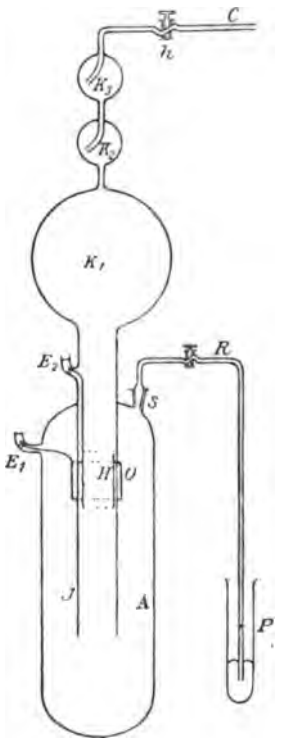


Fig. 4.

Der Apparat wurde mit aus chemisch reinem Ätzkali, von E. Merck in Darmstadt bezogen, hergestellter filtrierter Kalilauge soweit gefüllt, daß die äußere Elektrode vollkommen in die Lösung tauchte und diese andererseits noch einige Zentimeter in die Kugel K_1 hineinragte. Der große Vorteil dieser Anordnung besteht darin, daß man den ganzen Apparat zu Anfang evakuieren und so alle Luft aus ihm entfernen kann, so daß die durch den Strom entwickelten Gase nirgends mit der äußeren Luft in Berührung kommen. Dem von der Flüssigkeitssäule in J herrührenden einseitigen Drucke kann auf der anderen Seite durch entsprechend tiefes Eintauchen des Rohres R in das Quecksilber in P das Gleichgewicht gehalten werden. Zweckmäßig läßt man das Gas, welches man

verwenden will, sich an dem inneren Pole entwickeln, da es selbst bei den unvermeidlichen Niveauschwankungen um 1 bis 2 cm in K_1 ausgeschlossen ist, daß Gas von A nach J hinüberdiffundiert. Um die bei längerem Stromdurchgang auftretende sehr störende Erwärmung der Kalilauge (dieselbe beginnt dann heftig zu schäumen) möglichst zu unterdrücken, setzt man das Rohr A in ein kaltes Wasserbad.

Im vorliegenden Falle wurde also die innere Elektrode mit dem negativen Pole, die äußere mit dem positiven Pole einer Akkumulatorenbatterie verbunden und ein Strom von etwa 4 Amp. hindurchgeschickt. Den Sauerstoff ließ man in die Luft austreten; der Wasserstoff wurde zuerst über Phosphorpentoxyd getrocknet, sodann in einem kleinen Verbrennungsofen über glühendes Kupfer und Eisen, darauf durch ein in flüssige Luft tauchendes Spiralrohr geleitet und endlich in den Untersuchungsapparat eingeführt.

4. Darstellung des Stickstoffs.

Der Stickstoff wurde mir freundlichst von den Herren Fischer und Alt[1]), die größere Mengen desselben (Hunderte von Litern) in größter Reinheit für ihre Untersuchungen dargestellt hatten, zur Verfügung gestellt. Der Rohstickstoff wurde nach dem von Knorre[2]) angegebenen Verfahren aus Ammoniumsulfat, Natriumnitrit und Kaliumchromat gewonnen, sodann durch Hindurchleiten durch mehrere Waschflaschen mit Eisensulfatlösung, durch Überleiten über glühendes Kupfer und Eisen und Hindurchleiten durch eine Fischersche[3]) dreiteilige Ausfriertasche mittels flüssiger Luft gereinigt und zugleich getrocknet und schließlich in einem Kondensationsgefäße von der Form Fig. 5 kondensiert. Das Kondensationsgefäß C, welches sich in einer großen etwa 2 Liter fassenden Weinholdschen Flasche F befand, endigte am oberen Ende in zwei V-förmig aneinandergesetzte Röhren R und L, die je durch einen Glashahn mit schräger Bohrung verschlossen werden

1) Ich möchte nicht versäumen, den genannten Herren auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

2) G. v. Knorre, Die chem. Industrie. 25. Jahrgang. p. 531—536, 550—555. 1901.

3) Vgl. H. Ebert, Glasblasen. p. 67. 1904.

konnten. An das Rohr R war ein Schliffstück angeschmolzen, welches in das mit dem Untersuchungsapparate verschmolzene hineinpaßte. Um zu verhüten, daß zu große Überdrucke in dem Kondensationsgefäße entstanden (Unterdrucke halten die Glasgefäße ja bis zu beliebig tiefen Drucken leicht aus) und um die Verdampfung des flüssigen Stickstoffs überwachen und entsprechend regulieren zu können, führte das Rohr L zu dem als Sicherheitsventil und Manometer dienenden Gefäße S, das etwa zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt war.

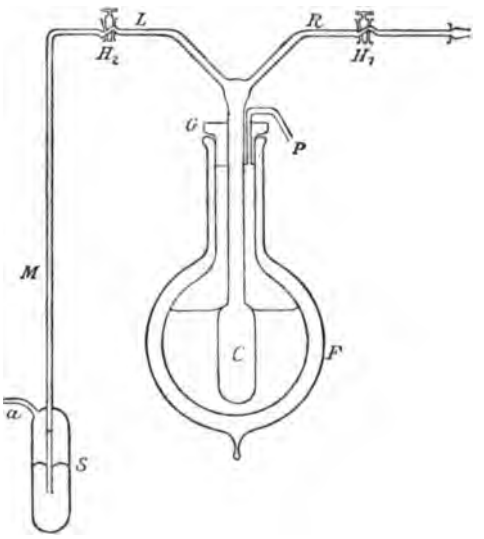


Fig. 5.

Die Kondensation des Stickstoffs und das Einbringen in den Untersuchungsraum gestaltete sich folgendermaßen: Das Schliffstück wurde mit dem von der Fischerschen Ausfriertasche kommenden Rohre durch einen kurzen Gummischlauch, Glas auf Glas, verbunden. Darauf wurde zuerst bei Zimmertemperatur der Raum C nach dem Öffnen des Hahnes H_2 und Schließen des Hahnes H_1 von a aus mittels zweier zusammengekoppelter Wasserstrahlpumpen möglichst weit evakuiert. Hierauf wurde H_2 geschlossen und H_1 langsam geöffnet, bis sich das Kondensationsgefäß mit Stickstoff gefüllt hatte. Hierauf wurde H_1 geschlossen und H_2 langsam geöffnet und wieder möglichst weit evakuiert. Diese Manipulation wurde etwa 6—8 mal wiederholt, so daß man sicher sein konnte, keine nachweisbaren Luftreste mehr in dem Gefäße C zu haben. Schließlich wurde H_2 geschlossen, H_1 geöffnet gelassen, der Kondensationsapparat in die etwa dreiviertel mit flüssiger Luft gefüllte Flasche getaucht und der Stopfen G

fest aufgesetzt und mit Luftpumpenfett gedichtet. Die zum Kühlen verwendete flüssige Luft wurde darauf durch Absaugen der Verdampfungsprodukte derselben durch das Rohr P mittels der schon oben erwähnten beiden zusammengekoppelten Wasserstrahlpumpen unter die Kondensationstemperatur des Stickstoffs (— 196° bei 715 mm) abgekühlt und etwa 30 bis 40 Liter Stickstoff zu etwa 30—40 ccm Flüssigkeit kondensiert. Um sich in jedem Augenblicke Rechenschaft über den Inhalt des Kondensationsgefäßes geben zu können, war die Anordnung so getroffen, daß von dem Stickstoffentwicklungsapparate auf den 300 Liter fassenden Zinkgasometer gearbeitet wurde. Sobald eine genügende Menge Stickstoff verflüssigt war, wurden zuerst die Wasserstrahlpumpen abgestellt und in der Vakuumflasche Atmosphärendruck hergestellt. Hierauf wurde noch so lange gewartet, bis die Kondensation des Stickstoffs fast aufgehört hatte, und dann der Hahn H_1 geschlossen; darauf wurde H_2 geöffnet und man konnte an dem Stande des Quecksilbers in dem Rohre M den Druck im Inneren des Kondensationsgefäßes bestimmen. Während des Transportes zum Untersuchungsapparate konnte dann der verdampfende Stickstoff durch das Quecksilber und a ins Freie entweichen, ohne daß das Kondensat irgendwie mit der Luft in Berührung kam. Nach dem Ansetzen des Schliffes wurde der doppeltdurchbohrte Hahn H_3 der Fig. 2 so gestellt, daß nach Öffnen des Hahnes H_1 der Stickstoff, statt den Quecksilberdruck in dem Sicherheitsventile S zu überwinden, durch das Rohr v in die Luft entweichen konnte und auf diese Weise den Raum zwischen den beiden Hähnen H_1 Fig. 5 und H_2 Fig. 2 ausspülte und mit reinem trockenen Stickstoff füllte. Nach einigen Minuten wurde der Hahn H_3 vorsichtig um fast 180° gedreht und so einreguliert, daß das Manometer S keinen zu großen Unterdruck anzeigte, oder noch besser, daß aus dem Sicherheitsventil nur dann und wann eine Stickstoffblase durch das Quecksilber entwich und der Stickstoff langsam in den vorher bis auf $^1/_{100}$ mm Quecksilbersäule evakuierten Untersuchungsapparat hineinverdampfte. Nach zweimaligem Spülen des ganzen Apparates wurde die endgültige Füllung bis zum Atmosphärendruck vollführt.

Versuchsreihen.

Die Untersuchungen erstreckten sich erstlich auf die Bestimmung der Minimumpotentiale für die verschiedenen Gase bei verschiedenen Drucken und Temperaturen. Während nun ferner für feste und flüssige Leiter die Beziehung zwischen der Potentialdifferenz und der Stromstärke durch das Ohmsche Gesetz wiedergegeben wird, ist man bei der Leitung der Elektrizität durch Gase nicht imstande, ein entsprechend einfaches Gesetz anzugeben. Man ist hier gezwungen, für jede besondere Entladungserscheinung die Abhängigkeit der Stromstärke von der Elektrodenspannung gesondert zu bestimmen und erhält dann für einen bestimmten Spannungsbereich immer zwei zusammengehörige Werte von Spannung und Stromstärke. Trägt man diese Werte in ein Koordinatensystem ein, indem man etwa als Abszissen die Spannungen und als Ordinaten die Stromstärken aufträgt, so erhält man bei dieser graphischen Darstellung Kurven, die die gesuchte Abhängigkeit, und besonders die Änderungen mit variablem Druck und Temperatur, recht übersichtlich darstellen, und die man *Stromcharakteristiken* genannt hat. Diese Charakteristiken sind ebenfalls bei allen Gasen für verschiedene Drucke und Temperaturen und beide Vorzeichen aufgenommen worden. Da sich die Untersuchungen auf die vier Gase Helium, Argon, Wasserstoff und Stickstoff erstreckten, von denen das Argon bei $+ 18^{\circ}$ und $- 65^{\circ}$, die übrigen drei Gase bei $+ 18^{\circ}$, $- 65^{\circ}$ und $- 189^{\circ}$ untersucht wurden, und da ferner das Helium bei acht Drucken, das Argon bei sieben, der Wasserstoff bei vier und der Stickstoff gleichfalls bei vier Drucken untersucht wurde, wozu noch beim Stickstoff zwei Sätze bei 18° und sieben Drucken, beim Wasserstoff zwei Sätze bei 18° und sieben Drucken und zwei Kontrollreihen je bei 18° und $- 189^{\circ}$ kommen, so wurden im ganzen rund 170 Stromcharakteristiken mit durchschnittlich sechs bis acht Beobachtungspunkten erhalten. Bei dieser großen Anzahl von Versuchsreihen ist es natürlich nicht möglich, dieselben alle in extenso hier mitzuteilen; es soll nur eine kleine Auswahl derjenigen Kurven wiedergegeben werden, an denen die charakteristischen Eigenschaften besonders klar zutage treten.

Bevor auf die Versuchsreihen im einzelnen übergegangen wird, mögen einige allgemeine Beobachtungen mitgeteilt werden, die an allen Gasen gemacht wurden, und zwar möge zunächst eine einzelne Beobachtungsreihe z. B. bei der Temperatur — 189° kurz geschildert werden:

Nach sorgfältigem Abschließen des Hahnes H_4, vgl. Fig. 2, wurde ein etwa $^2/_3$ mit flüssiger Luft angefülltes, mit zwei Fenstern zur direkten Beobachtung versehenes zylindrisches Weinholdsches Gefäß von 8 cm innerem Durchmesser und 22 cm Höhe unter das Entladungsgefäß auf ein in der Höhe verstellbares Stativ gestellt und so weit gehoben, bis die flüssige Luft beinahe das Gefäß berührte. Nach etwa 5 minutenlangem Vorkühlen wurde das Stativ langsam, etwa alle 2 bis 3 Minuten um 0,5—1 cm gehoben, bis das ganze Entladungsgefäß schließlich bis fast an den Hahn H_4 von der flüssigen Luft umspült wurde. Um ganz sicher zu sein, daß kein Gas durch denselben in das Entladungsgefäß hineindringe, wurde nach dem Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetze der infolge der Abkühlung im Inneren herrschende Druck berechnet und auf der anderen Seite desselben das Gas bis nahezu auf den gleichen Druck weggepumpt. Dann waren keine Dichteänderungen im Innern des Entladungsgefäßes mehr zu befürchten. Die beiden Regulierwiderstände Fig. 3 p. 793 wurden ganz eingeschoben bez. geschraubt und bei positiver Entladung das Galvanometer ganz geöffnet, d. h. ohne Nebenschluß benutzt, bei negativer Entladung wurde der Nebenschluß von dem kleinsten Widerstande vom Beobachtungsplatze aus parallel geschaltet. Die Messungen wurden frühestens eine Stunde nach dem völligen Eintauchen des Entladungsapparates in die Kühlflüssigkeit begonnen. Nachdem die Nulllagen des Ampère- und Voltmeters noch kontrolliert waren, wurde der die Maschine treibende Motor eingeschaltet. Anfangs waren natürlich Spannung und Stromstärke beide gleich Null. Nun wurde der Glyzerinnebenschluß langsam vergrößert; dabei stieg die Spannung allmählich, bis dieselbe plötzlich um ein gewisses, indessen je nach dem Gase, Druck und Vorzeichen verschiedenes, ja auch von der vorherigen Behandlung, d. h. also von der Vorgeschichte desselben abhängiges Stück wieder zurückging; gleichzeitig zeigte dann das Galvanometer auch

einen Ausschlag. Wurde der Nebenschluß verkleinert, so nahmen Spannung und Stromstärke wieder ab und bei einer bestimmten, verhältnismäßig kleinen, aber doch sehr gut meßbaren Stromstärke setzte der Strom plötzlich aus und die Spannung ging wieder etwas in die Höhe. Die Spannung direkt bevor der Strom aussetzte wurde als Minimumpotential angesehen, und es wurden, wenn die Spannung nicht zu hoch über dieses Potential erhöht war, sehr gut miteinander übereinstimmende Werte erhalten. Für das Anfangspotential, d. h. also das Potential, bei dem der Strom bei Spannungssteigerung einsetzte, wobei dann das Potential um einen gewissen, im allgemeinen verschiedenen Betrag fiel, wurde gefunden, daß es in erster Linie von der Vorgeschichte des Gases abhängig ist; bei positiver Entladung äußert sich dieser Einfluß in der Weise, daß das Anfangs- sowie das Minimumpotential, die beide immer dicht beieinander liegen, um so höhere Werte annehmen, je stärker der Strom war, der das Gas zuvor durchflossen hatte. Bei negativer Entladung hängt das Anfangspotential auch von der Geschwindigkeit ab, mit der die Spannung erhöht wird, indem bei schnellem Steigern der Spannung das Anfangspotential oft viel niedrigere Werte hatte, als bei langsamem Steigern. Der Unterschied zwischen dem Anfangs- und Minimumpotential ist bei negativer Entladung sehr viel größer als bei positiver; so wurden für das Anfangspotential bisweilen Werte erhalten, die um 1000—2000 Volt höher lagen, als das Minimumpotential.

Zur Aufnahme der Stromcharakteristiken wurde nach dem Einsetzen des Stromes bei allmählicher Spannungssteigerung ein möglichst niedriges Potential festgehalten, bei dem ein konstanter Strom durch den Apparat floß. Da das Voltmeter und das Galvanometer genau gleichzeitig abgelesen und in ihrer gegenseitigen Abhängigkeit fortwährend verfolgt werden konnten, so wurden auch immer, besonders wenn man jedesmal den stationären Zustand abwartete, während dessen also Spannung und Stromstärke sich nicht änderten, zwei wirklich zusammengehörige Werte erhalten. Diese Ablesungen wurden dann unter fortwährender geeigneter Regulierung des Nebenschlußwiderstandes in beliebigen Intervallen wiederholt, bis ihnen entweder durch eine Änderung der Entladungsart, z. B. durch

den Übergang der Spitzenentladung in die Funkenentladung, oder durch den Meßbereich des Voltmeters bei etwa 10000 Volt eine Grenze gesetzt wurde. Die auf diesem „aufsteigenden" Wege erhaltenen Werte sind in der vorliegenden Arbeit verwertet; es wurden zu gleicher Zeit durchweg auch die „absteigend" sich ergebenden Wertepaare mit aufgenommen; dieselben zeigen von den ersteren um so größere Abweichungen, je stärker der Strom gewesen war, den man „aufsteigend" durch das Gas geschickt hatte. Da nämlich das Minimumpotential im letzteren Falle oft sehr große Werte hatte, so mußte die Stromstärke sich abnehmend sehr viel schneller ändern, so daß diese Werte graphisch aufgetragen Kurven liefern, die viel stärker geneigt sind, als die ersteren. Nach Beendigung einer Messungsreihe für ein bestimmtes Vorzeichen wurde immer $^1/_4$ Stunde gewartet, bis die Reihe mit dem entgegengesetzten Vorzeichen begonnen wurde, damit sich in dem Gase der normale Zustand wieder herstellen konnte.

Untersuchung der einatomigen Gase Helium und Argon.

Helium.

Die Untersuchungen wurden bei den Temperaturen $+18^0$, -65^0 und -189^0 ausgeführt, und zwar für Drucke zwischen 721 und 24 mm Quecksilbersäule. Es wurden für beide Vorzeichen die Minimumpotentiale bestimmt und die Stromcharakteristiken aufgenommen.

1. Bestimmung der Minimumpotentiale.

Die Werte des Minimumpotentiales M in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur sind in der folgenden Tab. 1 wiedergegeben und in Fig. 6 graphisch aufgetragen, in welcher die Abszissen die Quadratwurzeln aus den Drucken in Dynen pro cm², die Ordinaten die Spannungen in Volt angeben. Die gestrichelten Eintragungen beziehen sich auf positive, die ausgezogenen auf negative Potentiale.

Tabelle 1.

	$p = 721$	485	381	280	167	100	49	24 mm
$t = 18^0$	+ 905	905	905	875	680	605	480	420
	− 840	710	680	570	560	466	330	330

Tabelle 1 (Fortsetzung).

		$p = 721$	485	381	280	167	100	49	24 mm
$t = -65°$	+	(330)	700	—	(165)	(0)	—	495	370
	−	790	835	—	617	420	—	330	330
		(285)			(70)	(0)			
$t = -189°$	+	1015	1010	775	(165)	550	520	404	(0)
	−	715	640	520	520	370	404	350	248
					(100)				(0)

In dem Intervalle von 721 mm Hg = 9,57 . 10^5 Dynen/cm² bis zu 670² Dynen/cm² = 340 mm Hg ist, wie aus der Fig. 6 ersichtlich ist, bei *positiver Entladung* und 18° das Minimumpotential konstant, d. h. also unabhängig von dem Drucke. Von hier ab nimmt dasselbe proportional der Quadratwurzel

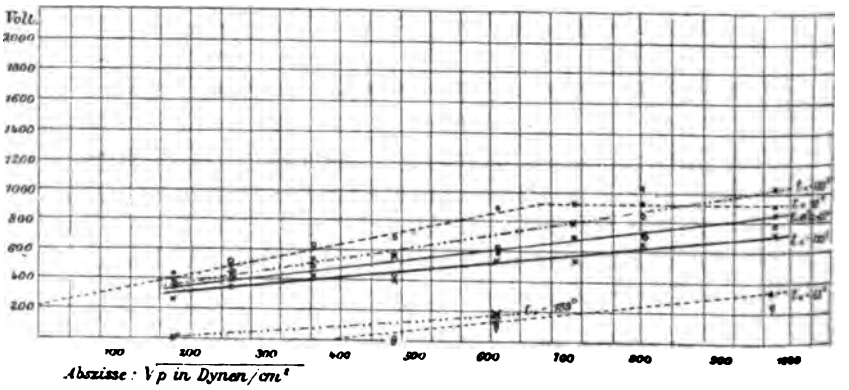


Fig. 6.
Helium (Minimalpotentiale *M*).

aus dem Drucke ab, und zwar derart, daß die Verlängerung der Geraden, auf der die Minimalpotentialwerte liegen, die Spannungsachse bei dem Drucke 0, vgl. die Figur, bei etwa 200 Volt schneiden würde.

Bei −65° und −189° liegen die für das *positive* Minimumpotential erhaltenen Werte (in der Fig. 6 u. f. durch kleine Kreise bez. Kreuze bezeichnet) auf den ersten Blick ganz unregelmäßig verteilt; dieselben ordnen sich indessen auf zwei (bez. drei) einander nahezu parallelen Geraden an, die durch

eine Spannungsdifferenz von etwa 450 Volt voneinander getrennt sind. Dieses auffallende Verhalten, dem wir nur beim Helium begegnen, soll erst nach der Behandlung des Minimumpotentiales für negative Entladung p. 816 besprochen werden.

Für die *negative* Entladung erhält man, wenn man die Beobachtungsresultate in gleicher Weise graphisch aufträgt, bei allen drei Temperaturen gerade Linien, die sich mit abnehmender Temperatur, wenigstens in dem Intervalle von -65^0 bis -189^0, nach den niederen Potentialwerten hin verschieben.

Aus den soeben mitgeteilten Reihen folgt nun, daß beim Helium für beide Vorzeichen (mit Ausnahme von hohen Drucken bei $+18^0$ für positive Entladung, wo das Minimumpotential vom Drucke unabhängig ist) die Abhängigkeit des Minimumpotentiales vom Drucke für beliebige Temperaturen durch die folgende Formel sich darstellen läßt:

$$(I) \qquad M_a = C + (M_b - C)\sqrt{\frac{p_a}{p_b}},$$

wo durch die Konstante C ausgedrückt wird, daß die die Beziehung zwischen dem Druck und den Minimumpotentialwerten darstellenden Geraden im allgemeinen nicht durch den Koordinatenanfangspunkt hindurchgehen.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen Tamms, vgl. p. 785, sind hier die Minimumpotentiale gemessen für kleine Stromstärken, also nicht wie dort $(M_1 + M_2)/2$. Die obige Formel hat zwar große Ähnlichkeit mit der von letzterem für die Abhängigkeit des Minimumpotentiales vom Druck aufgestellten, doch ist sie wesentlich einfacher, weil das den Logarithmus enthaltende Glied in ihr nicht vorkommt. Zieht man noch die übertragenen Elektrizitätsmengen heran kurz vor dem Aufhören der Entladung s. w. u., so kann man hier ganz deutlich konstatieren, daß, während die positive Entladung eine eigentliche Spitzenentladung ist, die negative Entladung als Glimmentladung aufgefaßt werden muß. Es ist nämlich die Stromstärke bei positiver Entladung bei Spannungen in der Nähe des Minimumpotentiales von der Größenordnung 10^{-8} Amp., bei negativer Entladung dagegen von der Größenordnung 10^{-6} Amp., also im letzteren Falle einige hundertmal so groß, als im ersten.

Nun deuten aber die Versuche darauf hin, daß beim Helium auch für *negative* Entladung unter bestimmten Ver-

hältnissen eine *eigentliche Spitzenentladung* stattfindet. Man trifft nämlich bei den Temperaturen -65^0 und -189^0 bei einigen Drucken bei der negativen Entladung das gleiche Verhalten an, wie bei der positiven Entladung, indem der Strom kurz vor seinem Aufhören in die Größenordnung 10^{-8} umschlägt, oder gleich anfangs in dieser Stärke einsetzt und bei einiger Spannungssteigerung dann unstetig in die Größenordnung 10^{-6} Amp. hinaufgeht, so daß also in diesem Falle zwei Minimumpotentiale bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, aber für verschiedene Entladungsarten, erhalten wurden. Die Minimalpotentialwerte für die eigentliche negative Spitzenentladung sind in der Tab. 1 in Klammern unter die zugehörigen Minimumpotentialwerte für die negative Glimmentladung gesetzt worden. Man sieht, daß dieselben im Vergleich zu den übrigen Minimalpotentialwerten sehr niedrig sind, da sie alle in dem Intervalle von 0 bis zu 300 Volt liegen. Es darf zwar auf die Genauigkeit dieser Spannungswerte kein zu großes Gewicht gelegt werden, da denselben selbst bei größter Empfindlichkeit des Elektrometers nur Ausschläge bis zu 4 mm auf der 2 m entfernten Skala entsprachen, trotzdem scheint auch hier die Formel (I) p. 815 wie bei der negativen Glimmentladung und der positiven Spitzenentladung zu gelten. Ganz auffallend ist es nun, daß immer da, wo für die negative Entladung die beiden soeben erwähnten Minimalpotentialwerte erhalten wurden, das entsprechende Minimumpotential für positive Entladung, vgl. oben p. 814, ganz aus dem normalen Verlauf der Kurven herausfällt und nahezu den gleichen Wert hat, wie das Minimumpotential für negative Entladung bei der *reinen* Spitzenentladung. Diese für beide Vorzeichen nahezu gleichen und ganz besonders kleinen Minimalpotentialwerte sprechen also dafür, daß beim Helium bei tieferen Temperaturen ganz besondere Verhältnisse vorliegen, die sich nicht allein aus der großen mittleren freien Weglänge desselben erklären lassen werden; es muß unter den betreffenden Umständen ganz besonders leicht zu ionisieren sein.

2. Die Stromcharakteristiken.

Als Abhängigkeit der Stromstärke von der Spannung bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ergab sich, daß

uadratwurzel aus der Stromstärke eine lineare Funktion pannung ist; es gilt also die Beziehung

$$\sqrt{i} = c \,.\, \bar{V} + C'',$$

" angibt, daß beim Minimumpotentiale die Stromstärke stetig sich der Null nähert, sondern daß ein endlicher ıg stattfindet. Unter $\bar{V}$ ist die sogenannte disponible ıungsdifferenz zu verstehen, also der Ausdruck $V - M$, l der Wert des Minimumpotentiales ist und V der abso- Wert der Spannung.

a) Positive Entladung.

Die Beobachtungsresultate sind hier beim Helium in den ıden Tabb. 2—9 in extenso zusammengestellt; bei den r behandelten Gasen ist dagegen immer nur eine knappe ahl getroffen worden. Die erste Kolumne enthält die niblen Spannungen in Volt, also die Werte $\bar{V} = V - M$; weite die zugehörigen Stromstärken in Ampères; in der n Kolumne sind die Quadratwurzeln aus den Stromstärken zwar diese in absoluten Einheiten gerechnet, also np. = 1 absolute Stromstärkeeinheit), angegeben, da die- ı bei der graphischen Auftragung gebraucht werden.

Tabelle 2.

$p = 721$ mm.

$t = +18°$ $M_+ = 905$		$t = -65°$ $M_+ = 330$		
—	—	190	$5{,}4.10^{-8}$	$0{,}735.10^{-4}$
$1{,}35.10^{-7}$	$1{,}16.10^{-4}$	495	$2{,}02.10^{-7}$	1,42 „
4,19 „	2,05 „	840	5,4 „	2,32 „
$1{,}23.10^{-6}$	3,51 „	1320	$1{,}28.10^{-6}$	3,58 „
2,16 „	4,65 „	2000	2,63 „	5,13 „
3,24 „	5,69 „	2530	4,19 „	6,46 „
5,4 „	7,35 „	2970	5,26 „	7,25 „
7,95 „	8,91 „	3370	6,75 „	8,2 „
$1{,}02.10^{-5}$	10,1 „	3720	8,1 „	9,0 „
1,28 „	11,3 „			
Funken				

$t = -189°$		
	$M_+ = 1015$	
0	$1{,}35.10^{-8}$	$0{,}367.10^{-4}$
155	8,45 „	0,92 „
415	$2{,}16.10^{-7}$	1,47 „
635	4,31 „	2,08 „
1005	8,1 „	2,84 „
1315	$1{,}12.10^{-6}$	3,34 „
1845	2,16 „	4,65 „
2285	2,97 „	5,45 „
2745	4,05 „	6,36 „

Tabelle 3.

$p = 485$ mm.

$+ 18°$			$- 65°$		
	$M_+ = 905$			$M_+ = 700$	
0	$4{,}05.10^{-8}$	$0{,}636.10^{-4}$	40	$5{,}4\ .10^{-8}$	$0{,}735.10^{-4}$
145	$1{,}08.10^{-7}$	1,04 „	205	$1{,}76.10^{-7}$	1,33 „
265	1,62 „	1,27 „	470	4,45 „	2,11 „
525	3,37 „	1,84 „	950	$1{,}35.10^{-6}$	3,67 „
745	5,8 „	2,41 „	1320	2,16 „	4,65 „
1115	$1{,}15.10^{-6}$	3,39 „	1630	3,24 „	5,69 „
1425	1,82 „	4,26 „	2160	5,0 „	7,06 „
1955	3,24 „	5,69 „	2600	7,15 „	8,45 „
2395	5,0 „	7,06 „	3000	9,45 „	9,7 „
2795	6,74 „	8,2 „	3350	Funken	
3145	Funken				

$- 189°$		
	$M_+ = 1010$	
40	$4{,}05.10^{-8}$	$0{,}636.10^{-4}$
160	8,1 „	0,9 „
420	$2{,}83.10^{-7}$	1,68 „
640	5,4 „	2,32 „
1010	$1{,}25.10^{-6}$	3,54 „
1320	1,75 „	4,19 „
1850	3,37 „	5,8 „
2290	4,72 „	6,87 „
2690	6,35 „	7,96 „
3040	7,7 „	8,77 „

Tabelle 4.

$p = 381$ mm.

	$+18^0$ $M_+ = 905$			-189^0 $M_+ = 775$	
70	$9{,}45.10^{-8}$	$0{,}97.10^{-4}$	50	$1{,}89.10^{-7}$	$1{,}38.10^{-4}$
265	$2{,}56.10^{-7}$	1,6 „	395	6,06 „	2,46 „
745	8,9 „	2,98 „	875	$1{,}51.10^{-6}$	3,88 „
1115	$1{,}71.10^{-6}$	4,14 „	1175	2,63 „	5,13 „
1425	2,56 „	5,06 „	1505	3,64 „	6,03 „
1955	4,45 „	6,66 „	2035	5,66 „	7,51 „
2315	Funken		2485	Funken	

Tabelle 5.

$p = 280$ mm.

	$+18^0$ $M_+ = 875$			-65^0 $M_+ = 165$	
100	$1{,}35.10^{-7}$	$1{,}16.10^{-4}$	204	$4{,}05.10^{-8}$	$0{,}636.10^{-4}$
295	3,37 „	1,84 „	356	6,75 „	0,82 „
775	$1{,}22.10^{-6}$	3,5 „	575	$1{,}75.10^{-7}$	1,32 „
1145	2,3 „	4,8 „	740	5,12 „	2,26 „
1455	3,5 „	5,91 „	1005	9,44 „	3,07 „
1835	Umschlag		1485	$2{,}3\ .10^{-6}$	4,8 „
			1855	3,78 „	6,15 „
			2165	4,7 „	6,85 „
			2445	Funken	

	-189^0 $M_+ = 165$	
0	$1{,}35.10^{-8}$	$0{,}367.10^{-4}$
204	4,05 „	0,636 „
356	6,75 „	0,82 „
575	$3{,}1\ .10^{-7}$	1,76 „
740	5,4 „	2,32 „
1005	9,45 „	3,07 „
1265	$1{,}62.10^{-6}$	4,02 „
1485	2,43 „	4,93 „
1855	3,84 „	6,2 „
2165	5,13 „	7,16 „
2335	Funken	

Tabelle 6.

$p = 167$ mm.

$+18°$			$-65°$		
	$M_+ = 680$			$M_+ = 0$	
60	$1{,}35 \cdot 10^{-7}$	$1{,}16 \cdot 10^{-4}$	165	$6{,}75 \cdot 10^{-8}$	$0{,}82 \cdot 10^{-4}$
295	5,66 „	2,38 „	369	$1{,}62 \cdot 10^{-7}$	1,27 „
490	$1{,}08 \cdot 10^{-6}$	3,28 „	521	3,1 „	1,76 „
750	1,82 „	4,26 „	740	7,4 „	2,72 „
970	2,97 „	5,45 „	905	$1{,}28 \cdot 10^{-6}$	3,58 „
1130	Umschlag		1170	2,3 „	4,8 „
			1430	3,64 „	6,03 „
			1650	5,94 „	7,7 „
			1730	Umschlag	

$-189°$		
	$M_+ = 550$	
90	$2{,}02 \cdot 10^{-7}$	$1{,}42 \cdot 10^{-4}$
275	5,94 „	2,44 „
500	$1{,}28 \cdot 10^{-6}$	3,58 „
620	1,75 „	4,18 „
880	3,1 „	5,56 „
1100	4,45 „	6,66 „
	Umschlag	

Tabelle 7.

$p = 100$ mm.

$+18°$			$-189°$		
	$M_+ = 605$			$M_+ = 520$	
35	$2{,}02 \cdot 10^{-7}$	$1{,}42 \cdot 10^{-4}$	120	$4{,}71 \cdot 10^{-7}$	$2{,}17 \cdot 10^{-4}$
220	7,15 „	2,67 „	305	$1{,}21 \cdot 10^{-6}$	3,48 „
370	$1{,}35 \cdot 10^{-6}$	3,67 „	455	2,16 „	4,65 „
565	2,42 „	4,91 „	590	3,24 „	5,7 „
725	Umschlag		650	4,05 „	6,35 „
			660	Umschlag	

Tabelle 8.

$p = 49$ mm.

	$+18^0$ $M_+ = 480$			-65^0 $M_+ = 495$	
160	$8{,}77.10^{-7}$	$2{,}96.10^{-4}$	25	$6{,}75.10^{-9}$	$0{,}82.10^{-4}$
260	$1{,}69.10^{-6}$	4,11 „	145	$4{,}72.10^{-7}$	2,17 „
345	2,43 „	4,93 „	245	$1{,}21.10^{-6}$	3,48 „
376	Umschlag		277	Umschlag	

	-189^0 $M_+ = 404$	
62	$4{,}05.10^{-7}$	$2{,}01.10^{-4}$
116	7,55 „	2,75 „
236	$1{,}82.10^{-6}$	4,26 „
336	3,1 „	5,56 „
	Umschlag	

Tabelle 9.

$p = 24$ mm.

	$+18^0$ $M_+ = 420$			-65^0 $M_+ = 370$	
46	$4{,}72.10^{-7}$	$2{,}17.10^{-4}$	66	$4{,}72.10^{-7}$	$2{,}17.10^{-4}$
75	6,06 „	2,46 „	150	$1{,}35.10^{-6}$	3,67 „
	Umschlag		176	Umschlag	

	-189^0 $M_+ = 0$	
233	$8{,}1\ .10^{-9}$	$0{,}9\ .10^{-4}$
369	$1{,}89.10^{-7}$	1,37 „
466	$1{,}17.10^{-6}$	3,42 „
520	2,02 „	4,5 „
570	Unstetig	

Trägt man die Werte von $\bar{V}$ und $\sqrt{i}$ in ihrer Abhängigkeit von dem Druck bei konstanter Temperatur graphisch auf,

so erhält man z. B. bei $+18^0$ die in Fig. 7 ersichtlichen Beziehungen; analoge Beziehungen ergeben sich bei den anderen Temperaturen; trägt man dieselben dagegen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Druck auf, so erhält

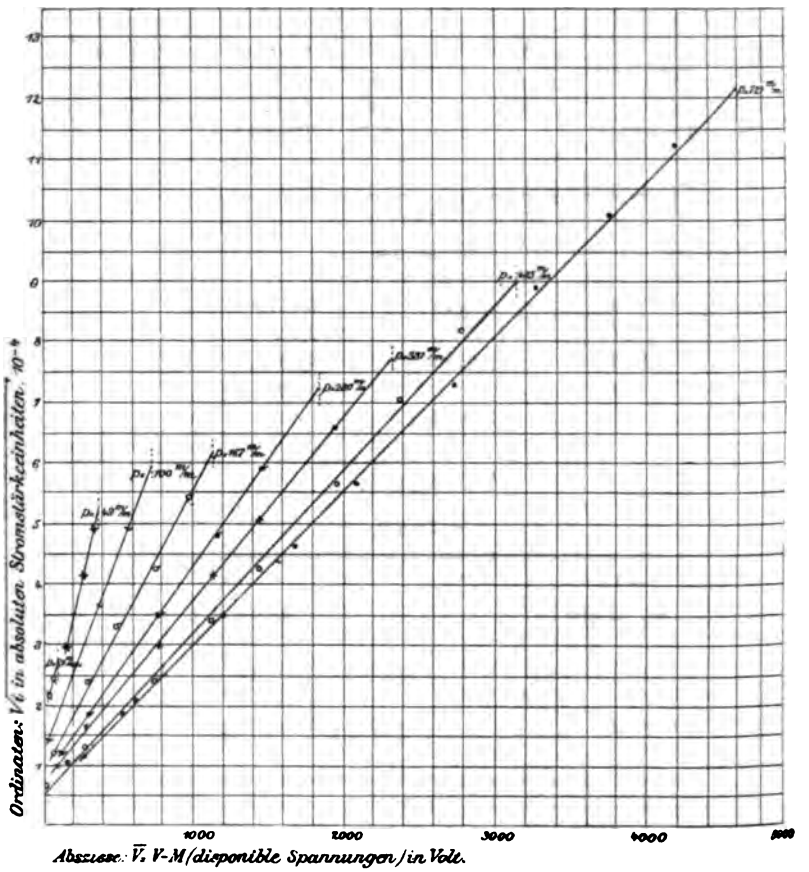


Fig. 7.
Helium + bei 18° (Stromcharakteristiken).

man z. B. für die Drucke 485 mm, 167 mm und 49 mm die Figg. 8, 9 und 10. Man erkennt aus Fig. 7 sofort, daß mit abnehmendem Drucke die Leitfähigkeit des Gases bei konstanter Temperatur zunimmt; aus der Länge der Geraden ersieht man, daß die dielektrische Festigkeit desselben mit abnehmendem

Drucke ebenfalls abnimmt, indem die stetige Spitzenentladung bei immer kleineren Spannungen unstetig in eine andere Entladungsform übergeht. Die Unstetigkeitsspannung ist durch die kurzen vertikalen gestrichelten bez. punktierten Linien

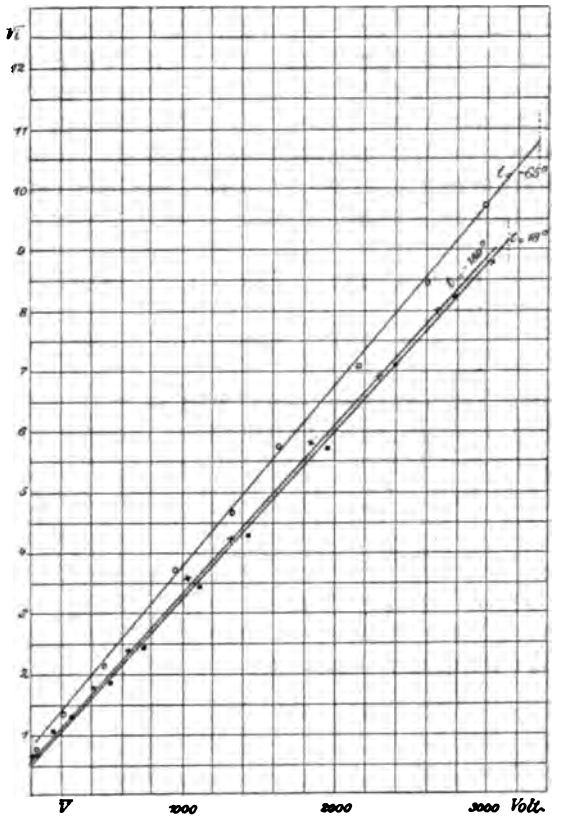


Fig. 8.

Helium + bei 485 mm.

angedeutet. In den ersten drei Fällen der Kurven für + 18° geht die Entladung plötzlich in eine disruptive Funkenentladung über, während bei den tieferen Drucken der Übergang zwar auch unstetig ist, indessen ohne Auftreten von Funken stattfindet. In allen diesen Fällen wächst die Stromstärke plötzlich

ganz bedeutend, und es wird auch an der Kathode eine Leuchterscheinung wahrnehmbar.

Die für jede Gerade charakteristische Konstante c nimmt also mit abnehmendem Drucke zu, und zwar hat dieselbe die folgenden, aus der Fig. 7 entnommenen Werte bei $+18^0$:

p =	721	485	381	280	167	100 mm
c =	2,58	2,7	3,02	3,5	4,7	$6{,}6 \cdot 10^{-7}$

Mit Ausnahme des Wertes von c bei 721 mm stehen dieselben nahezu in dem umgekehrten Verhältnis zueinander, wie die Quadratwurzeln aus den Drucken, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist:

$\sqrt{\frac{p_1}{p_n}}$ =	1,13	1,31	1,71	2,20
$\frac{c_n}{c_1}$ =	1,11	1,30	1,72	2,40

Bei den Temperaturen -65^0 und -189^0 finden wir im wesentlichen die gleichen Verhältnisse wieder, die wir bei $+18^0$ angetroffen hatten. Hier nehmen indessen die Kurven für diejenigen Reihen eine Sonderstellung ein, deren Minimumpotential einen besonders kleinen Wert gezeigt hatte. Die in c ihren Ausdruck findenden Neigungen der Geraden nehmen zwar für disponible Spannungsdifferenzen größer als 500 Volt in normaler Weise mit abnehmendem Drucke zu, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

p =	721	485	381	280	167	100	49 mm
c -65^0 =	2,34	3,0	—	3,47	4,9	—	$12{,}1 \cdot 10^{-7}$
c -189^0 =	2,13	2,8	3,09	3,5	5,19	7,9	12,9 „ ,

die Geraden selbst haben aber eine Verschiebung um etwa 400 Volt nach der Seite höherer Spannungen erlitten (vgl. Fig. 9), gerade um so viel, wie der Wert des Minimumpotentiales niedriger liegt als die übrigen normalen Werte. Für die kleinen disponiblen Spannungen bis etwa 400 Volt nimmt die Stromstärke mit der Spannung verhältnismäßig viel langsamer zu.

Für die Beziehungen zwischen der Spannung und Stromstärke bei konstantem Druck in ihrer Abhängigkeit von der

Temperatur ergab sich (vgl. Fig. 9 und 10), wenn man berücksichtigt, daß in den Werten für die Minimumpotentiale, auf die alle diese Zahlenwerte bezogen sind, immerhin kleine Fehler enthalten sind, die bei der graphischen Auftragung kleine Verschiebungen der Geraden in Richtung der Spannungsachse zur Folge haben, daß im Vergleich zu den großen Temperaturintervallen der Einfluß derselben auf die Leitfähigkeit so gering ist, daß man geradezu sagen kann, *der Tem-*

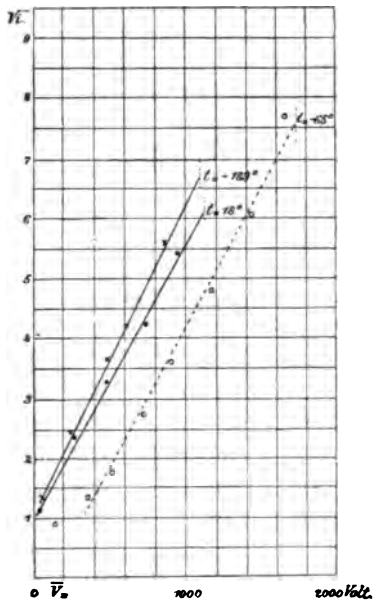


Fig. 9.
Helium + bei 167 mm.

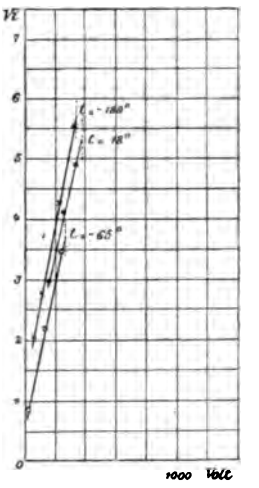


Fig. 10.
Helium + bei 49 mm.

peratureinfluß ist mit Rücksicht auf die disponiblen Spannungswerte gleich Null. Vergleicht man aber die Stromcharakteristiken miteinander, indem man statt der disponiblen Spannungen $\bar{V}$ die wirklich beobachteten Spannungswerte V in Rechnung zieht, so kommt man zu dem Resultat, daß bei hohen Drucken die Leitfähigkeit von 18° bis $-65°$ zunimmt, sodann aber bis $-189°$ um einen noch größeren Betrag wieder abnimmt. Mit abnehmendem Drucke ändert sich dieses Verhältnis derart, daß zunächst mit abnehmender Temperatur die Leitfähigkeit

langsam zunimmt, um bei tiefen Drucken von 18° bis −65° abzunehmen, dann aber bis −189° bedeutend stärker wieder zu wachsen.

b) Negative Entladung.

Es mögen zunächst einige Beobachtungsresultate im Auszug mitgeteilt werden; die einzelnen Vertikalreihen haben wieder dieselbe Bedeutung, wie p. 817 angegeben.

Tabelle 10.

p = 721 mm.

+18° $M_- = 840$			−65° $M_1 = 235$		
570	$7{,}0 \cdot 10^{-5}$	$8{,}36 \cdot 10^{-3}$	185	$6{,}75 \cdot 10^{-9}$	
800	$1{,}04 \cdot 10^{-4}$	10,2 „	505	$1{,}2 \cdot 10^{-7}$	
1050	1,4 „	11,8 „		$M_2 = 790$	
1260	1,77 „	13,3 „			
1560	2,29 „	15,1 „	380	$4{,}15 \cdot 10^{-5}$	$6{,}45 \cdot 10^{-3}$
1820	2,8 „	16,7 „	640	7,0 „	8,36 „
	Umschlag auf		860	9,6 „	9,8 „
1410	3,82 „		1230	$1{,}45 \cdot 10^{-4}$	12,0 „
			1540	1,92 „	13,9 „
			1820	2,42 „	15,6 „
				Unstetigkeit	
			1830	3,28 „	

−189° $M_- = 715$		
190	$1{,}56 \cdot 10^{-5}$	$3{,}95 \cdot 10^{-3}$
455	3,64 „	6,03 „
935	$1{,}04 \cdot 10^{-4}$	10,2 „
1305	1,82 „	13,5 „
1615	2,52 „	15,9 „
1865	3,17 „	17,8 „

Tabelle 11.

p = 167 mm.

+ 18° M_- = 560		− 65° M_1 = 0		
180	1,43.10^{-5}	3,78.10^{-3}	0	4,05.10^{-3}
345	2,6 „	5,1 „	165	1,35.10^{-7}
	Umschlag auf		233	2,02 „
0	2,08.10^{-4} bis 3,12.10^{-4}		286	2,43 „
			466	2,97 „
			M_2 = 420	
			220	4,68.10^{-5} 6,84.10^{-3}
			405	7,8 „ 8,83 „
			436	8,3 „ 9,11 „
			Umschlag auf	
			175	1,82.10^{-4}
			220	2,86 „

− 189° M_- = 370		
151	3,12.10^{-5}	5,59.10^{-3}
270	5,2 „	7,2 „
455	1,01.10^{-4}	10,05 „
	Umschlag auf	
150	2,34 „	

Auch bei der negativen Entladung gilt für den Zusammenng von Stromstärke und Spannung die Beziehung

$$\sqrt{i} = c\,V + C'',$$

z. B. die Fig. 11 für die Temperatur + 18° erkennen läßt, lem wieder die disponiblen Spannungen als Abszissen und Quadratwurzeln aus den Stromstärken als Ordinaten aufragen sind. Die zu einer Reihe gehörigen Punkte liegen sgenommen bei den höheren Drucken für kleine Spannungsrte, wo die Stromstärke mit der Spannung verhältnismäßig neller wächst) jedesmal auf einer Geraden.

Das Verhalten des Heliums, und wie wir später sehen rden, auch des Argons (die zweiatomigen Gase zeigen dieses

Verhalten nicht) ist bei dieser negativen Entladung für die Temperatur $+18^0$ ein wesentlich anderes, als wir es bei der positiven Entladung kennen gelernt haben. Während wir bei jener gesehen hatten, daß der Wert der Konstanten c mit abnehmendem Drucke für alle Temperaturen zunimmt, findet hier in diesem speziellen Falle bei hohen Drucken gerade das entgegengesetzte Verhalten statt; von Atmosphärendruck an

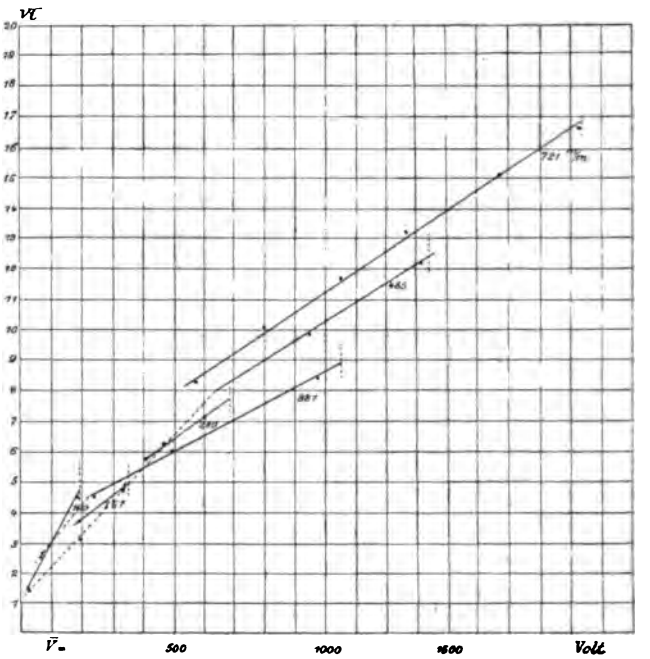


Fig. 11.

Helium — bei 18° (Stromcharakteristiken).

bis zu etwa 380 mm Hg nimmt der Wert von c ab, die Leitfähigkeit des Gases wird also geringer. In dem Druckintervalle von etwa 380 mm bis 280 mm findet dann eine Umkehr statt, der Wert von c wird wieder größer und die Leitfähigkeit nimmt bei weiterer Druckerniedrigung wieder zu. Bei den Temperaturen -65^0 und -189^0 finden wir dagegen das uns schon bekannte normale Verhalten der Leitfähigkeitszunahme mit abnehmendem Drucke in dem ganzen untersuchten Druck-

intervalle. Indessen ist die Art der Änderung bei diesen tiefen Temperaturen eine etwas verschiedene; bei -65^0 bewirkt eine Druckabnahme um bestimmte Beträge bei hohen Drucken eine größere Zunahme der Leitfähigkeit, als bei niederen Drucken. Bei -189^0 dagegen verteilt sich die Leitfähigkeitszunahme gleichmäßiger auf den ganzen Druckbereich. So kommt es denn, daß sich der Temperatureinfluß bei den verschiedenen Drucken in ganz verschiedener Weise geltend macht. Während z. B. bei 721 mm Hg eine Temperaturabnahme bis -65^0 eine Leitfähigkeitsabnahme zur Folge hat, vergrößert eine weitere Temperaturerniedrigung die Leitfähigkeit wieder. Bei 485 mm Hg nimmt die Leitfähigkeit von $+18^0$ bis -65^0 bedeutend zu, um bis -189^0 wieder abzunehmen. Bei 280 mm nimmt das Leitvermögen von $+18^0$ bis -65^0 bedeutend, sodann bis -189^0 nur noch wenig ab. Bei den tiefsten Drucken, unter 100 mm Hg, waren die Charakteristiken für die negative Glimmentladung nicht mehr bei $+18^0$ und -65^0, sondern nur noch bei -189^0 zu erhalten, so daß hier der Einfluß der Temperatur auf die negative Spitzenentladung nicht mehr festgestellt werden konnte.

Betrachtet man die maximalen Spannungswerte, welche einen negativen Spitzenstrom zu unterhalten vermögen, so tritt bei den einatomigen Gasen wieder ein besonderes Verhalten auf. Schon bei Atmosphärendruck und $+18^0$ ist es nicht möglich, den von der Maschine gelieferten Strom von etwa $3{,}4 \cdot 10^{-4}$ Amp. als negativen Spitzenstrom, bei dem also eine Leuchterscheinung nur an der Spitze sichtbar ist, durch das Gas zu schicken. Bei hohen Drucken und Zimmertemperatur findet bei einer Stromstärke von etwa $2{,}8 \cdot 10^{-4}$ Amp. ein Umschlag statt, so daß bei einem bestimmten Werte der Spannung diese plötzlich um einige 100 Volt sinkt, während die Stromstärke ebenso plötzlich um ein größeres Stück ansteigt; gewöhnlich nimmt dieselbe dann gleich den Maximalwert, den die Maschine zu liefern imstande ist, an. Mit dieser Erscheinung ist das gleichzeitige Auftreten eines, den ganzen Entladungsraum erfüllenden diffusen Lichtes verbunden. Mit abnehmendem Drucke rückt dieser Unstetigkeitspunkt zu immer geringeren Spannungs- und Stromstärkewerten herab, so daß wir bei 381 mm und 18^0 z. B. haben: 1050 Volt und $7{,}25 \cdot 10^{-5}$ Amp.;

bei 167 mm und 18° 345 Volt und $2{,}6.10^{-5}$ Amp. Mit abnehmender Temperatur erlangt dagegen das Gas eine größere dielektrische Festigkeit wieder, wie man z. B. aus den folgenden Werten für 381 mm und $-189°$, nämlich 1430 Volt und $2{,}5.10^{-4}$ Amp., sowie für 167 mm und $-65°$: 436 Volt und $8{,}3 . 10^{-5}$ Amp., und bei $-189°$, nämlich 455 Volt und $1{,}01 . 10^{-4}$ Amp., deutlich ersieht.

Um noch kurz einen Vergleich zwischen den Leitfähigkeiten der positiven und negativen Spitzenentladung anzustellen, mögen dieselben etwa bei 721 mm Hg und 18° für eine disponible Spannnung von 1665 Volt einander gegenübergestellt werden. Aus den Tabellen ergibt sich für die positive Entladung $2{,}16 . 10^{-6}$ Amp., für die negative Entladung $2{,}5 . 10^{-4}$ Amp., also die 86 fache Stromstärke. Bei Berücksichtigung der absoluten Spannungswerte hat man z. B. bei 2100 Volt für die positive Entladung $1{,}23 . 10^{-6}$ Amp., für die negative Entladung $1{,}77 . 10^{-4}$ Amp., in diesem Falle also das 144 fache.

Diese Verhältnisse bleiben in allen Druck- und Temperaturbereichen angenähert bewahrt, so daß man sagen kann, die Stromstärke ist für die gleiche Spannungsdifferenz zwischen Spitze und Platte für die negative Spitzen(Glimm-)entladung rund 100 mal so groß, als für die positive Entladung.

Argon.

Das Argon wurde bei $+18°$ und $-65°$ untersucht. Bei der Temperatur der flüssigen Luft ($-189°$) wurde nicht gemessen, da das Argon bei höheren Drucken bei dieser Temperatur bereits sich verflüssigt und dieser Umstand zu einem Sprung des Kühlrohres *V* (Fig. 2) Veranlassung gegeben und somit eine Verunreinigung des reinen Argons zur Folge gehabt hatte. Nachdem der Sprung mit Wachskolophoniumkitt provisorisch verschlossen war, wurde das Argon mit Hilfe der Quecksilberpumpe gesammelt und frisch gefunkt, so daß auch diese Versuche nach Reparatur des Rohres mit reinem Argon ausgeführt wurden.

Die Drucke variierten zwischen 592 mm Hg (bis zu diesem Drucke vermochte die obengenannte Menge Argon den Prüfungs-

pparat samt den mit ihm in Verbindung stehenden Apparat-ilen zu füllen) und 50 mm Hg.

Der Gang der Versuche ist im wesentlichen derselbe, wie eim Helium.

1. Bestimmung der Minimumpotentiale.

Die folgende Tabelle enthält die Minimumpotentiale zu-ammengestellt in ihrer Abhängigkeit vom Druck und von der emperatur.

Tabelle 12.

		592	500	340	254	144	95	50 mm
18°	+	1880	1650	1410	1250	1040	880	740
	−	1350	1250	1050	900	700	585	440
−65°	+	1610	1500	—	1070	1030	975	
	−	920	990	—	720	650	595	

Das merkwürdige Verhalten des Heliums, von 721 mm bis 40 mm Hg bei positiver Entladung und + 18° ein Minimum-

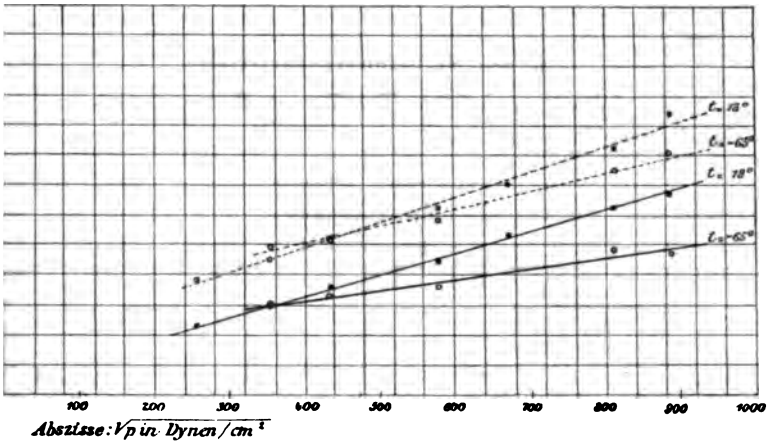


Fig. 12.
Argon (Minimalpotentiale *M*).

otential zu haben, welches unabhängig vom Druck ist, findet eim Argon in dem hier untersuchten Bereiche keine Analogie. ier nimmt das Minimumpotential gleichmäßig der Quadrat-

wurzel aus den Drucken proportional ab, und zwar bis zu den tiefsten untersuchten Drucken. Dasselbe Gesetz gilt für die positive Entladung auch bei -65^0, sowie auch für die negative Entladung bei $+18^0$ und -65^0, wie aus Fig. 12 ersichtlich ist.

Man erkennt ferner aus der Figur, daß für beide Vorzeichen bei hohen Drucken mit abnehmender Temperatur auch die Minimumpotentialwerte abnehmen, bei tiefen Drucken dagegen eine Umkehr dieses Verhaltens eintritt, da sich die Geraden für die Temperaturen an ganz bestimmten Stellen schneiden und darauf ungestört weiter zu gehen scheinen. Dieser Schnittpunkt liegt bei der positiven Entladung bei $452^2 \frac{\text{Dynen}}{\text{cm}^2} = 154$ mm Hg und 1060 Volt, bei der negativen Entladung bei $360^2 \frac{\text{Dynen}}{\text{cm}^2} = 98$ mm Hg und 585 Volt.

Die Geraden, auf denen die Minimumpotentialwerte für verschiedene Vorzeichen und konstante Temperatur liegen, verlaufen einander fast parallel, und die Temperaturerniedrigung auf -65^0 äußert sich in der Weise, daß die Neigungen derselben für beide Vorzeichen um nahezu den gleichen Betrag geringer werden.

2. Die Stromcharakteristiken.

Die folgenden beiden Tabellen enthalten wieder einige der Beobachtungsresultate.

a) Positive Entladung.

Tabelle 13.

$p = 592$ mm.

$+18^0$ $M_+ = 1880$			-65^0 $M_+ = 1610$		
100	$1{,}08.10^{-7}$	$1{,}04.10^{-4}$	280	945.10^{-8}	$0{,}972.10^{-4}$
570	2,48 „	1,56 „	490	$1{,}48.10^{-7}$	1,22 „
970	3,50 „	1,87 „	1360	4,72 „	2,17 „
1630	6,75 „	2,6 „	2020	8,1 „	2,84 „
2175	9,17 „	3,02 „	2565	$1{,}15.10^{-6}$	3,39 „
3100	$1{,}42.10^{-6}$	3,77 „	3490	1,80 „	4,25 „
3890	1,96 „	4,43 „	4280	2,56 „	5,06 „
4590	2,56 „	5,06 „	4980	3,24 „	5,69 „
5220	3,1 „	5,56 „	5610	3,92 „	6,25 „

Tabelle 14.

$p = 254$ mm.

$+ 18^0$ $M_+ = 1250$			$- 65^0$ $M_+ = 1070$		
250	$1{,}89.10^{-7}$	$1{,}37.10^{-4}$	100	$6{,}75.10^{-8}$	$0{,}82.10^{-4}$
850	5,98 „	2,44 „	580	$2{,}97.10^{-7}$	1,72 „
1720	$1{,}35.10^{-6}$	3,67 „	1260	7,3 „	2,7 „
2380	2,06 „	4,54 „	1790	$1{,}28.10^{-6}$	3,58 „
2925	2,83 „	5,31 „	2230	1,78 „	4,21 „
3850	4,6 „	6,78 „	2620	2,33 „	4,82 „
4640	6,6 „	8,11 „	2980	2,70 „	5,2 „
5340	8,5 „	9,21 „			
5870	Funken				

Die Abhängigkeit der Stromstärke von der Spannung ist dieselbe wie beim Helium, nämlich es gilt wieder für beide Temperaturen und den ganzen untersuchten Druckbereich die Formel $\sqrt{i} = c\,\bar{V} + C''$, wie man sofort ersieht, wenn man die Werte wie in Fig. 7 graphisch aufträgt. Auch der Wert der Richtungskonstanten c nimmt wieder bei den höheren Drucken mit abnehmendem Drucke nahezu umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus den Drucken zu, und zwar für beide Temperaturen. Daher erhält man auch hier wieder das Resultat, daß bei Berücksichtigung der disponiblen Spannungen eine Temperaturerniedrigung auf -65^0 ohne Einfluß auf die Erscheinung ist.

Vergleicht man dagegen die Leitfähigkeiten mit Rücksicht auf die absoluten Spannungswerte, so findet man, daß die Leitfähigkeit mit abnehmender Temperatur, wenn auch nicht bedeutend, so aber doch durchweg zugenommen hat.

b) Negative Entladung.

Bei der negativen Entladung liegen beim Argon die Verhältnisse ganz analog denjenigen beim Helium, nur sind sie hier noch ausgesprochener. Mit abnehmendem Drucke nimmt bei $+18^0$ die relative, durch c gemessene Leittähigkeit von 592 mm bis 254 mm ab; um diesen Druck herum beginnt dieselbe dann langsam wieder zu wachsen. Die absoluten Werte für die Leitfähigkeit sinken dabei auf etwa den zehnten Teil

herab und halten sich dann ziemlich in gleicher Höhe. Ein ähnliches Verhalten treffen wir nun aber auch im Gegensatz zum Helium bei der Temperatur -65^0 an, denn hier nimmt die relative Leitfähigkeit ebenfalls bei den höheren Drucken mit abnehmendem Drucke ab und steigt erst wieder bei den tieferen Drucken langsam an. Die Umkehr findet hier aber schon bei einem Drucke größer als 254 mm statt, wie aus der Neigung der Geraden sofort zu erkennen ist, wenn man die Werte, der Fig. 11 entsprechend, graphisch aufträgt. Ein so großer Unterschied in den Stromstärkewerten wie bei $+18^0$ ist hier bei -65^0 nicht zu konstatieren; dieselben liegen hier alle in derselben Größenordnung.

Der Temperatureinfluß ist daher mit abnehmendem Drucke ein derartiger, daß, während bei 592 mm Hg die Leitfähigkeit, auf die disponiblen Spannungen bezogen, mit der Temperatur gleichzeitig abnimmt, dieselbe bei Druckerniedrigung eine relativ genommene enorme Zunahme zeigt. Anderseits nimmt aber die dielektrische Festigkeit des Gases bei -65^0 sehr viel schneller ab als bei $+18^0$; z. B. tritt die Unstetigkeit bei 254 mm Hg und 18^0 erst bei 1000 Volt (disponibel) auf, während bei -65^0 das Gas keine höhere Spannung als 560 Volt verträgt. Auch geht bei -65^0 und 592 mm Hg die Spitzenentladung sogar unstetig in die Funkenentladung über, während bei derselben Temperatur und tieferen Drucken, und bei $+18^0$ bei allen Drucken nur eine plötzliche beträchtliche Stromzunahme, verbunden mit einer Spannungsabnahme, d. h. also eine Verwandlung in den gewöhnlichen Glimmstrom, zu beobachten war.

Ein Vergleich der bei der positiven und negativen Entladung übertragenen Elektrizitätsmengen läßt wieder deutlich erkennen, daß die Stromstärke bei der negativen Entladung diejenige bei der positiven weit übertrifft.

Die zweiatomigen Gase Wasserstoff und Stickstoff.

Wenn auch die beiden bisher besprochenen einatomigen Gase schon wesentliche Unterschiede in ihrem Verhalten bei Temperatur- und Druckänderungen gezeigt hatten, so wird uns doch ein Vergleich mit den nunmehr folgenden zweiatomigen Gasen Wasserstoff und Stickstoff deutlich erkennen lassen, daß

wir es hier mit zwei verschiedenen Körperklassen zu tun haben, deren verschiedenes Verhalten in erster Linie durch die Anzahl der Atome im Molekül bedingt ist.

Wasserstoff.

Reihe I und II bei + 18°.

Bevor der Wasserstoff bei den verschiedenen Temperaturen untersucht wurde, wurden zwei Reihen bei Zimmertemperatur (+18°) ausgeführt, aus denen ersichtlich ist, wie groß die Übereinstimmung solcher Reihen untereinander ist. Es wurde dabei versucht, beide Male nahezu die gleichen Drucke herzustellen.

Die Untersuchungsresultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

1. Bestimmung der Minimumpotentiale.

Tabelle 15.

Reihe I.

712	475	306,5	200	98	48,5	19,6	4 mm
+ 2300	1910	1600	1270	1240	1110	765	790
− 1960	1640	1320	1080	840	640	430	325

Reihe II.

695	454	301	202	99	50 mm
+ 2450	1910	1660	1325	1270	1100
− 1980	1640	1310	1080	825	645

Trägt man wieder, wie bei den Figg. 6 und 12, die Quadratwurzeln aus den Drucken (in Dynen pro cm^2 gerechnet) als Abszissen und die entsprechenden Spannungswerte als Ordinaten in ein Koordinatensystem ein, so erhält man, vgl. Fig. 13, bei höheren Drucken für die positive Entladung gerade so wie früher gerade Linien. Bei den niederen Drucken tritt dagegen ein charakteristischer Unterschied gegenüber den einatomigen Gasen zutage, und zwar tritt derselbe bei beiden untersuchten zweiatomigen Gasen deutlich hervor, nämlich daß hier beim H_2 für Drucke niedriger als 480^2 Dynen/cm^2 gleich 170 mm Hg das Minimumpotential für die positive Entladung

bei $+18^0$ mit abnehmendem Drucke eine Weile angenähert konstant bleibt, und erst dann bei fortgesetzter weiterer Druckerniedrigung wieder weiter abnimmt, um schließlich nach dem Passieren eines Minimums wieder zu wachsen. In diesem Druckbereiche, wo das Minimumpotential konstant bleibt, nimmt die Stromstärke verhältnismäßig stark zu, wie aus den Tabb. 17 und 18 ersichtlich ist, und das allmähliche Sichtbarwerden

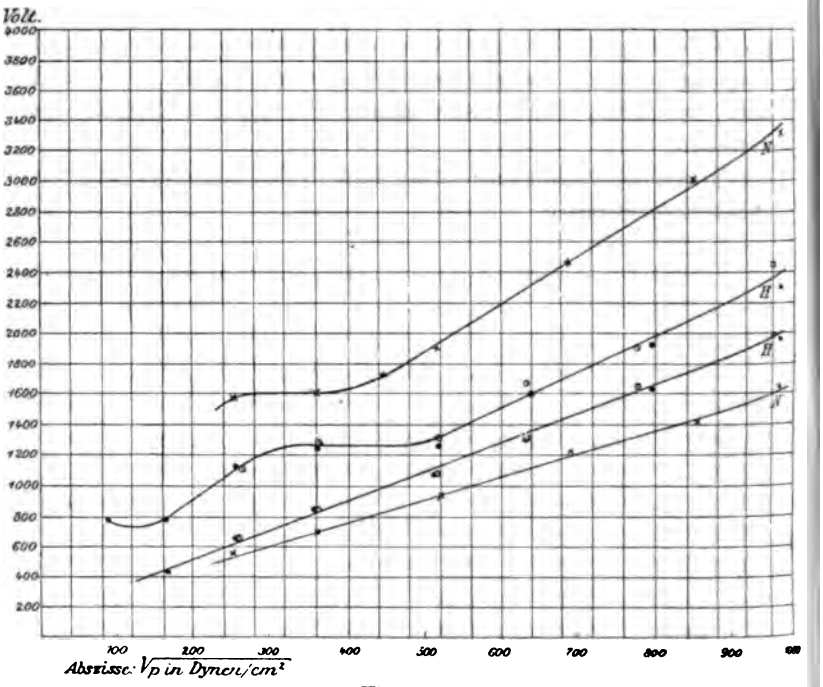


Fig. 13.

Wasserstoff und Stickstoff bei 18° (Minimalpotentiale *M*).

eines schwachen diffusen Lichtes in dem ganzen Entladungsraume läßt darauf schließen, daß sich in diesem Bereiche die positive Spitzenentladung allmählich in die Glimmentladung verwandelt.

Bei der negativen Entladung liegen bis zu den tiefsten untersuchten Drucken hinab sämtliche Punkte auf einer geraden Linie, so daß hier das Gesetz I von p. 815 wieder in dem ganzen Druckbereiche strenge Gültigkeit besitzt.

Die für die beiden Reihen erhaltenen Werte liegen immer sehr nahe beieinander und sie liefern für die positive und die negative Entladung nur je eine einzige Kurve.

2. Die Stromcharakteristiken.

a) Für die positive Entladung.

Es mögen hier der Kürze halber wieder nur drei Reihen mitgeteilt werden, da dieselben die Erscheinung genügend charakterisieren.

Tabelle 16.

I. Reihe. p = 712 mm M_+ = 2300			II. Reihe. p = 695 mm M_+ = 2450		
180	$3{,}78.10^{-7}$	$0{,}615.10^{-3}$	360	$6{,}2\ .10^{-7}$	$0{,}79.10^{-3}$
300	5,00 „	0,71 „	900	$1{,}46.10^{-6}$	1,21 „
700	$1{,}04.10^{-6}$	1,02 „	2320	4,06 „	2,02 „
1050	1,5 „	1,22 „	3385	6,55 „	2,56 „
1380	2,03 „	1,42 „	4310	9,4 „	3,06 „
1670	2,5 „	1,58 „	5880	$1{,}36.10^{-5}$	3,68 „
2470	4,19 „	2,04 „	7150	2,18 „	4,66 „
2940	5,4 „	2,32 „	8300	2,76 „	5,25 „
3535	6,9 „	2,62 „			
4460	$1{,}05.10^{-5}$	3,24 „			
5270	1,41 „	3,76 „			
5980	1,76 „	4,2 „			
6660	2,11 „	4,6 „			
7300	2,48 „	4,98 „			

Tabelle 17.

I. Reihe. p = 200 mm M_+ = 1270			II. Reihe. p = 202 mm M_+ = 1325		
620	$1{,}35.10^{-6}$	$1{,}16.10^{-3}$	315	$5{,}5\ .10^{-7}$	$0{,}74.10^{-3}$
1110	3,1 „	1,76 „	775	$1{,}76.10^{-6}$	1,38 „
1405	4,58 „	2,14 „	1645	5,4 „	2,32 „
1700	6,06 „	2,46 „	2850	$1{,}32.10^{-5}$	3,63 „
2360	$1{,}08.10^{-5}$	3,28 „	3775	2,23 „	4,72 „
2905	1,59 „	3,99 „	4565	3,07 „	5,55 „
3390	2,12 „	4,6 „	5265	4,02 „	6,34 „
3830	2,86 „	5,35 „	5895	5,2 „	7,21 „
4620	4,03 „	6,35 „			
5320	5,2 „	7,2 „			
5950	6,5 „	8,06 „			

Tabelle 18.

I. Reihe. $p = 48{,}5$ mm $M_+ = 1110$			II. Reihe. $p = 50$ mm $M_+ = 1100$		
220	$4{,}25.10^{-6}$	$2{,}06.10^{-3}$	240	$2{,}76.10^{-6}$	$1{,}66.10^{-3}$
380	6,35 „	2,52 „	1000	$1{,}36.10^{-5}$	3,68 „
980	$1{,}85.10^{-5}$	4,3 „	1870	3,8 „	6,16 „
1565	3,64 „	6,03 „	2530	6,35 „	7,96 „
1860	4,68 „	6,84 „	3075	8,7 „	9,31 „
2520	8,05 „	8,97 „	3560	Funken	
3065	$1{,}14.10^{-4}$	10,7 „			
3290	Funken				

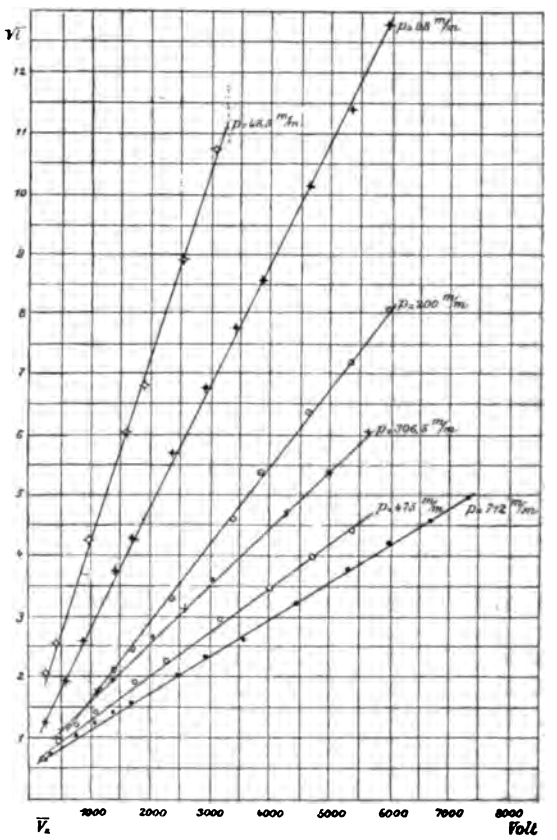


Fig. 14.
Wasserstoff + bei 18° (Stromcharakteristiken).

Trägt man die sämtlichen beobachteten Werte in gleicher Weise wie früher graphisch auf, so erkennt man sofort, daß auch hier wieder das uns schon bekannte Gesetz II von p. 817 gültig ist. In Fig. 14 sind die Werte für die I. Reihe in voller Ausführlichkeit aufgetragen.

b) Für die negative Entladung.

In den folgenden Tabellen haben die Zahlen der ersten und zweiten Kolumne dieselbe Bedeutung wie früher; über die Bedeutung derjenigen der dritten Kolumne vgl. p. 840.

Auch hier sollen wieder nur zwei von sechs Beobachtungsreihen mitgeteilt werden.

Tabelle 19.

I. Reihe. $p = 712$ mm. $M_- = 1960$			II. Reihe. $p = 695$ mm. $M_- = 1980$		
310	$8{,}05.10^{-5}$	$1{,}87.10^{-3}$	110	$5{,}6\ .10^{-5}$	$1{,}46.10^{-3}$
420	9,86 „	2,14 „	400	$1{,}1\ .10^{-4}$	2,3 „
715	$1{,}45.10^{-4}$	2,76 „	695	1,63 „	2,99 „
1010	1,91 „	3,32 „	990	2,2 „	3,64 „
1300	2,5 „	3,97 „	1560	3,43 „	4,9 „
1580	3,04 „	4,52 „			

Tabelle 20.

I. Reihe. $p = 200$ mm $M_- = 1080$			II. Reihe. $p = 202$ mm $M_- = 1080$		
260	$7{,}27.10^{-5}$	$1{,}74.10^{-3}$	530	$1{,}4\ .10^{-4}$	$2{,}7\ .10^{-3}$
420	$1{,}12.10^{-4}$	2,32 „	715	1,94 „	3,35 „
715	1,95 „	3,36 „	1010	2,98 „	4,46 „
900	2,6 „	4,08 „	1260	3,58 „	5,04 „
990	2,94 „	4,42 „			
1070	3,22 „	4,7 „			

Im Gegensatz zu den einatomigen Gasen finden wir hier als Beziehung zwischen der Spannung und der Stromstärke den Ausdruck

(III) $$i^{2/3} = a\,.\,\bar{V} + B,$$

oder die Spannung hängt linear ab von der $^3/_8^{ten}$ Potenz von i. Die Werte $i^{3/8}$ sind in den vorstehenden Tabb. 19 und 20 in Ampères in der dritten Kolumne angegeben. Trägt man diese Werte und die Spannungen graphisch auf (vgl. Fig. 18 für die dritte Wasserstoffreihe), so erhält man wieder gerade Linien. Durch diese Formel (III) wird zum Ausdruck gebracht, daß die Stromstärke mit steigender Spannung bei dem zweiatomigen Wasserstoff und negativer Entladung verhältnismäßig langsamer zunimmt, als dieses bei den einatomigen Gasen der Fall war.

Reihe III bei verschiedenen Temperaturen.

1. Bestimmung der Minimumpotentiale.

Tabelle 21.

		703	384,5	251	97 mm
18°	+	2280	1840	1660	1440
	−	2190	1690	1420	1000
− 65°	+	1900	1650	1410	1065
	−	1680	1410	1200	850
−189°	+	(1850?)	1540	—	1020
	−	1550	1305	—	980

Die Minimumpotentiale nehmen auch hier wieder nach dem gleichen Gesetze mit dem Drucke ab wie früher. Trägt man die Werte wieder graphisch auf, so findet bei der positiven Entladung und + 18° wieder bei etwa 170 mm Hg der schon p. 836 erwähnte Stillstand des Minimumpotentiales statt. Bei den anderen beiden Temperaturen ist in dem untersuchten Druckbereiche die entsprechende Erscheinung nicht aufgetreten.

Die Temperaturerniedrigung beeinflußt das positive Minimumpotential derartig, daß dasselbe bis zu −65° stark, sodann aber bis −189° nur noch wenig abnimmt. Der in der Tab. 21 mit einem ? versehene Wert des Minimumpotentiales bei 703 mm Hg und −189° konnte nicht scharf erhalten werden wie die übrigen Werte, weil hier das Minimumpotential gleich nach dem Einsetzen des Stromes ganz rapide stieg, und zwar noch über das entsprechende Minimumpotential bei + 18° hinaus.

Wie sehr das Minimumpotential von der eben durch das Gas hindurchgeschickten Elektrizitätsmenge abhängt, erkennt

man sofort, wenn man die Zahlen vergleicht, die man für dasselbe nach schwachem, sowie nach stärkerem hindurchgeleiteten Strome erhält. Im ersten Falle ergaben sich die Werte:

bei + 18° . . . 2280 Volt,
„ − 65° . . . 1900 „
„ −189° . . um 2000 „

dagegen am Ende einer Reihe:

bei + 18° . . . 4400 Volt,
„ − 65° . . . 4670 „
„ −189° . . . 3300 „

Wie schon angedeutet, ist bei −189° die positive Entladung anfangs sehr unbeständig. Daß dieses Verhalten vielleicht nur ein zufälliges gewesen wäre, wird dadurch widerlegt, daß am Schlusse der ganzen Untersuchung, nachdem inzwischen auch die Edelgase Helium und Argon in demselben Apparate mit derselben Spitze untersucht waren, das gleiche Minimumpotential sich ebenso unbeständig erwies. Während daselbst die übrigen Minimumpotentialwerte und auch die Stromcharakteristiken sehr nahe miteinander übereinstimmen, ist es wieder gerade dieser eine Punkt, der sich nicht scharf festlegen ließ. Hatte man eben bei einer entsprechenden Spannung, bei etwa 1800—1900 Volt, die Entladung eingeleitet, so hörte doch gleich darauf der Strom auf, und es war nun ein höheres Potential erforderlich, um die Entladung von neuem einzuleiten. Es war nicht möglich, hier einen konstanten Wert zu erhalten. Nimmt man das Potential zu etwa 1850 Volt an, wie im vorliegenden geschehen, so ordnet sich die sich daran anschließende Charakteristik ganz natürlich den übrigen bei.

Auch für die negative Entladung nimmt im wesentlichen das Minimumpotential mit abnehmender Temperatur gleichfalls ab, nur bei niederen Drucken tritt eine Umkehr derart ein, daß das Minimumpotential für −189° einen größeren Wert als das für −65° annimmt, so daß es hier etwa den gleichen Wert wie bei +18° hat.

2. Die Stromcharakteristiken.

a) Positive Entladung.

Von vier Sätzen von Versuchsreihen sind im folgenden immer nur zwei in extenso mitgeteilt.

Tabelle 22.

$p = 703$ mm.

+18°			−65°		
$M_+ = 2280$		$i^2/_2$ abs.	$M_+ = 1900$		$i^2/_2$ abs.
0	$4{,}0.10^{-7}$	$1{,}18.10^{-5}$	1470	$1{,}89.10^{-6}$	$3{,}29.10^{-5}$
740	$1{,}48.10^{-6}$	2,8 „	2230	4,45 „	5,81 „
1090	2,16 „	3,6 „	2870	6,75 „	7,7 „
2490	5,66 „	6,88 „	3950	$1{,}08.10^{-5}$	10,5 „
3570	9,44 „	9,61 „	4850	1,42 „	12,6 „
4470	$1{,}24.10^{-5}$	11,6 „	6350	2,34 „	17,6 „
5970	1,92 „	15,4 „			
7260	2,46 „	18,2 „			

−189°		
$M_+ = 1850$ (?)		$\sqrt{i}$ Amp.
1120	$1{,}35.10^{-6}$	$1{,}16.10^{-3}$
1780	2,43 „	1,56 „
2325	3,64 „	1,91 „
3250	5,8 „	2,41 „
4040	8,1 „	2,84 „
4740	$1{,}07.10^{-5}$	3,27 „

Tabelle 23.

$p = 97$ mm.

+18°			−65°		
$M_+ = 1440$		$\sqrt{i}$	$M_+ = 1065$		$\sqrt{i}$
200	$1{,}89.10^{-6}$	$1{,}37.10^{-3}$	100	$9{,}45.10^{-7}$	$0{,}972.10^{-3}$
660	5,4 „	2,32 „	575	$3{,}5\ .10^{-6}$	1,87 „
1530	$1{,}58.10^{-5}$	3,97 „	1035	8,9 „	2,98 „
2190	3,0 „	5,48 „	1905	$2{,}47.10^{-5}$	4,97 „
2735	4,5 „	6,7 „	2565	3,9 „	6,25 „
3660	7,0 „	8,36 „	3110	4,93 „	7,02 „
4450	$1{,}01.10^{-4}$	10,0 „	4035	7,54 „	8,68 „

−189°		
$M_+ = 1020$		$\sqrt{i}$
145	$9{,}45.10^{-7}$	$0{,}97.10^{-3}$
320	$2{,}02.10^{-6}$	1,42 „
1080	7,15 „	2,67 „
1950	$1{,}8\ .10^{-5}$	4,24 „
3155	3,9 „	6,25 „
4080	7,0 „	8,36 „

Hier beim Wasserstoff (und später auch beim Stickstoff) ist die Abhängigkeit der Stromstärke von der Spannung nicht in dem ganzen untersuchten Druck- und Temperaturbereiche durch eine einzige Formel darstellbar, vielmehr haben wir neben dem Gesetze III

$$i^{2/3} = a\,\bar{V} + B$$

bei höheren Drucken und den höheren Temperaturen das Gesetz II

$$\sqrt{i} = c\,.\,\bar{V} + C''$$

bei niederen Drucken und den tieferen Temperaturen.

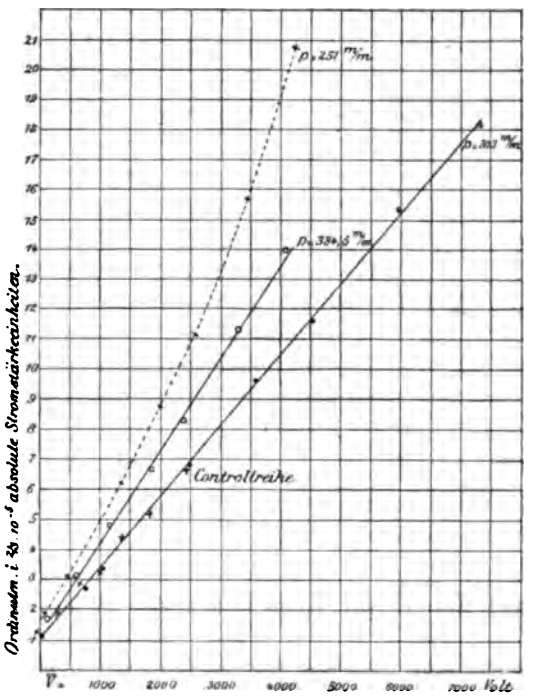


Fig. 15.

Wasserstoff + bei 18° (Stromcharakteristiken).

In den Tabb. 22 und 23 ist bei der dritten Kolumne immer durch Übersetzen des Exponenten von i angegeben, ob

für die Reihe das Gesetz II oder III gilt. Die Figg. 15 u. 16 enthalten die Kurven für $+18^{\circ}$ und -189°.

Gerade so wie früher bei den einatomigen Gasen, übt auch hier eine Temperaturerniedrigung von $+18^{\circ}$ auf -189° keinen sehr großen Einfluß auf die Stromcharakteristiken aus,

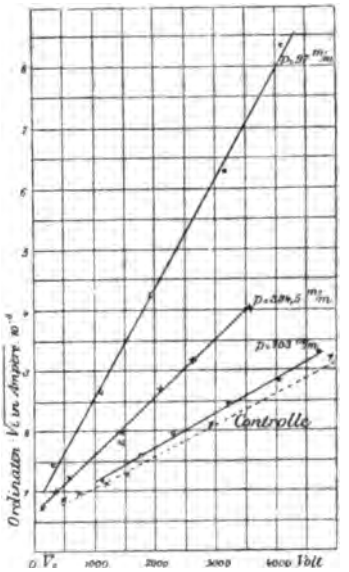


Fig. 16.

Wasserstoff bei -189° (Stromcharakteristiken).

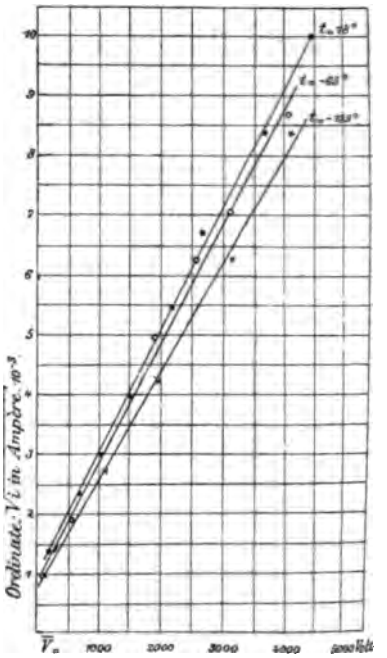


Fig. 17.

Wasserstoff bei 97 mm.

wie z. B. aus Fig. 17 für einen Druck von 97 mm Hg ersichtlich ist.

Vergleicht man dagegen die Leitfähigkeiten mit Rücksicht auf die absoluten Spannungswerte miteinander, so ergibt sich, daß von 18° bis -65° immer eine Leitfähigkeitszunahme stattfindet, während von -65° bis -189° dieselbe wieder abnimmt.

b) Negative Entladung.

Tabelle 24.

p = 384,5 mm.

+ 18°			− 65°		
M_- = 1690		i^2/s	M_- = 1410		i^2/s
0	$6{,}75.10^{-5}$	$1{,}66.10^{-3}$	280	$1{,}04.10^{-4}$	$2{,}21.10^{-3}$
0	$1{,}17.10^{-4}$	2,39 „	590	2,05 „	3,48 „
0	2,26 „	3,7 „	800	2,62 „	4,10 „
0	2,94 „	4,41 „	1070	3,50 „	4,96 „
0	3,46 „	4,94 „			

− 189°		
M_- = 1805		i^2/s
135	$4{,}4\ .10^{-5}$	$1{,}25.10^{-3}$
335	8,8 „	1,98 „
695	$1{,}59.10^{-4}$	2,93 „
795	1,85 „	3,25 „
995	2,4 „	3,86 „
1175	2,9 „	4,38 „
1335	3,48 „	4,95 „

Tabelle 25.

p = 97 mm.

+ 18°			− 65°		
M_- = 1000		i^2/s	M_- = 850		$\sqrt{i}$
0	$6{,}5\ .10^{-5}$	$1{,}62.10^{-3}$	150	$7{,}0\ .10^{-5}$	$8{,}36.10^{-3}$
0	$1{,}35.10^{-4}$	2,68 „	315	$1{,}2\ .10^{-4}$	11,0 „
0	2,78 „	4,25 „	490	1,82 „	13,5 „
0	3,53 „	5,0 „	650	2,6 „	16,1 „
			810	3,53 „	18,8 „

− 189°		
M_- = 980		$\sqrt{i}$
185	$7{,}8\ .10^{-5}$	$8{,}83.10^{-3}$
360	$1{,}64.10^{-4}$	12,8 „
520	2,52 „	15,9 „
660	3,64 „	18,8 „

Bei der negativen Entladung gilt für $+18^0$ durchweg die Formel (III) (vgl. Fig. 18). Bei -65^0 und -189^0 tritt bei den tiefsten Drucken an ihre Stelle wieder die Formell (II).

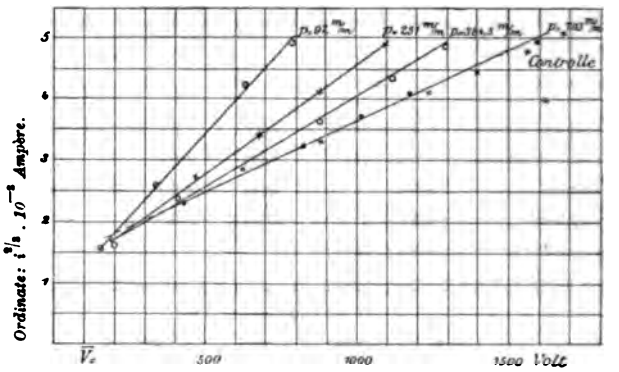


Fig. 18.
Wasserstoff – bei $+18^0$ (Stromcharakteristiken).

Trägt man die beobachteten Wertepaare wieder graphisch auf, so findet man, daß bei konstanter Temperatur mit abnehmendem Drucke die Leitfähigkeit wieder zunimmt, und zwar bei -65^0 weniger stark, bei -189^0 stärker als bei $+18^0$. Hieraus folgt dann, daß, wie z. B. aus Fig. 19 er-

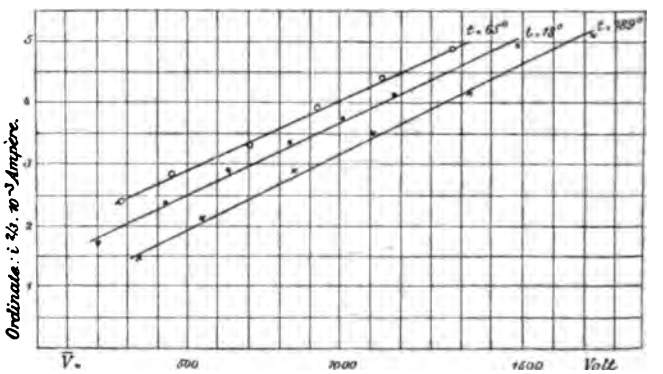


Fig. 19.
Wasserstoff – bei 708 mm.

sichtlich ist, bei den hohen Drucken einer Temperaturabnahme von 18^0 auf -65^0, auf die disponiblen Spannungswerte bezogen, eine Leitfähigkeitszunahme entspricht, einer weiteren

Temperaturabnahme auf -189^0 sodann ein beträchtliches Zurückgehen derselben. Bei dem Drucke von 97 mm Hg hat sich der Temperatureinfluß gerade umgekehrt, indem jetzt eine Temperaturabnahme auf -65^0 auch eine Leitfähigkeitsabnahme zur Folge hat, sodann aber bei weiterer Temperaturerniedrigung dieselbe ziemlich bedeutend wieder wächst.

Die Temperaturabnahme hat auf die Neigungen der Geraden bei der graphischen Darstellung (also Größen, die den c bez. a der obigen Formeln entsprechen) keinen Einfluß.

Mit Rücksicht auf die absoluten Spannungswerte wirkt eine Temperaturerniedrigung auf die Leitfähigkeit in der gleichen Weise ein, wie bei der positiven Entladung, denn auch hier nimmt von 18^0 bis -65^0 die Leitfähigkeit zu, bis -189^0 sodann wieder ab.

Reihe IV. Kontrollreihe.

Wie schon p. 789 erwähnt, war am Schluß der Untersuchungen nochmals zu konstatieren, ob sich an der ganzen Apparatanordnung sowie an der Beschaffenheit der Spitze nichts Wesentliches geändert hatte. Da der Wasserstoff am bequemsten rein darzustellen ist, so wurde derselbe für diese Kontrolle verwendet. Es wurde mit der Spülung und Füllung des Entladungsgefäßes gerade so wie früher verfahren, und es wurden Entladungen beiderlei Vorzeichen besonders lange durch das Rohr geschickt, um das Edelgas, das sich in dem Spitzenmetall festgesetzt hatte, wieder vollkommen zu vertreiben. Es wurden bei Atmosphärendruck (701 mm) bei $+18^0$ und -189^0 gerade so wie früher die Minimumpotentiale für beide Vorzeichen bestimmt und die Charakteristiken aufgenommen. Diese Werte sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Tabelle 26.

$p = 701$ mm bei $+18^0$.

$M_+ = 2380$		i % abs.	$M_- = 2140$		i % Amp.
0	$4{,}0 \cdot 10^{-7}$	$1{,}17 \cdot 10^{-5}$	880	$1{,}95 \cdot 10^{-4}$	$3{,}36 \cdot 10^{-3}$
240	8,4 „	1,92 „	1240	2,64 „	4,11 „
640	$1{,}48 \cdot 10^{-6}$	2,8 „	1400	3,0 „	4,48 „
1000	2,0 „	3,41 „	1560	3,32 „	4,78 „
1320	2,8 „	4,27 „	1680	3,56 „	5,02 „
1760	3,7 „	5,18 „			
2390	5,4 „	6,63 „			

bei $-189°$.

$M_+ = (1850?)$		$\sqrt{i}$ Amp.	$M_- = 1600$
500	$7{,}2 \cdot 10^{-7}$	$0{,}85 \cdot 10^{-8}$	—
770	9,0 „	0,95 „	
1170	$1{,}32 \cdot 10^{-6}$	1,15 „	
1530	1,96 „	1,4 „	
2920	4,4 „	2,1 „	
4900	$1{,}09 \cdot 10^{-5}$	3,30 „	

Die Übereinstimmung mit den entsprechenden früheren Beobachtungsreihen ist so gut, wie sie nur erwartet werden konnte. Die Werte sind des Vergleiches halber in die Figg. 15, 16 und 18 mit eingezeichnet.

Stickstoff.

Reihe I bei verschiedenen Temperaturen.

1. Bestimmung der Minimumpotentiale.

Tabelle 27.

		704	360	197	79 mm
+ 18°	+	3090	2300	1890	1610
	−	2000	1400	1000	555
− 65°	+	2920	—	1785	1440
	−	1600	—	1030	530
−189°	+	2740	1960	1640	1350
	−	1525	1270	950	680

Trägt man diese Werte wieder, wie p. 813 angegeben, graphisch auf, so erkennt man, daß der Stickstoff hinsichtlich seines Minimumpotentiales dasselbe Gesetz befolgt, welches wir schon bei allen anderen Gasen angetroffen haben; es ändert sich also auch hier das Minimumpotential proportional der Quadratwurzel aus den Drucken. Während nun aber beim Wasserstoff bei 703 mm Hg und 18° der Unterschied der Minimumpotentiale für positives und negatives Vorzeichen nur etwa 300 Volt betrug, ergibt sich hier beim Stickstoff bei demselben Druck und derselben Temperatur ein Unterschied von über 1000 Volt, und zwar in erster Linie infolge des sehr hohen positiven Minimumpotentiales. So kommt es denn, daß beim Wasserstoff die Minimumpotentialwerte für positives

Vorzeichen bei tieferen Temperaturen schon in den Bereich der Minimumpotentiale für negatives Vorzeichen bei höheren Temperaturen fallen, während beim Stickstoff selbst bei den tiefsten Temperaturen die Minimumpotentialwerte für positive Entladung noch etwa um 700 Volt höher liegen, als die bei gleicher Dichte erhaltenen Werte für die negative Entladung bei 18°. Bei der positiven Entladung laufen die Geraden, welche den obigen Zusammenhang für verschiedene Temperaturen darstellen, einander nahezu parallel, und zwar nimmt mit abnehmender Temperatur zugleich mit dem Druck auch das Minimumpotential beständig ab. Indessen ergibt sich auch hier wieder (vgl. p. 835), daß bei einem Drucke von etwa 150 mm Hg die Gültigkeit des obigen Gesetzes aufhört, und die Minimumpotentiale sodann, und zwar hier beim Stickstoff höchstwahrscheinlich bei allen Temperaturen, bei weiterer Druckerniedrigung eine Weile nur sehr wenig abnehmen.

Bei der negativen Entladung ist für hohe Drucke der Temperatureinfluß der gleiche, wie für die positive Entladung; mit abnehmendem Drucke schneiden sich aber die Geraden, welche die Beziehung zwischen den Minimumpotentialen und den Quadratwurzeln aus den Drucken darstellen, gegenseitig, so daß bei den tiefsten Drucken das Minimumpotential bei $-189°$ einen größeren Wert hat, als bei den beiden höheren Temperaturen. Wir haben also hier das gleiche Verhalten, welches uns schon beim Wasserstoff begegnet war.

2. Die Stromcharakteristiken.

a) Für positives Vorzeichen.

Tabelle 28.

p = 704 mm.

$+18°$			$-65°$		
M_+ = 3090		$i^1/_2$ abs.	M_+ = 2920		$i^1/_2$
280	$1{,}48.10^{-7}$	$0{,}6\ .10^{-5}$	400	$1{,}35.10^{-7}$	$0{,}57.10^{-5}$
1680	8,77 „	1,97 „	710	2,43 „	0,84 „
2760	$1{,}55.10^{-6}$	2,89 „	1255	4,72 „	1,31 „
3660	2,3 „	3,75 „	2180	$1{,}02.10^{-6}$	2,18 „
5160	3,78 „	5,21 „	2970	1,55 „	2,89 „
			3670	2,06 „	3,49 „
			4800	2,56 „	4,04 „

	− 189° $M_+ = 2740$	i^2/s
230	$5{,}4 \cdot 10^{-8}$	$0{,}31 \cdot 10^{-5}$
1435	$4{,}05 \cdot 10^{-7}$	1,18 „
2360	8,1 „	1,87 „
3150	$1{,}15 \cdot 10^{-6}$	2,36 „
3850	1,51 „	2,84 „
4480	1,90 „	3,9 „

Tabelle 29.

$p = 197$ mm.

	+ 18° $M_+ = 1890$	i^2/s		− 65° $M_+ = 1785$	i^2/s
110	$1{,}35 \cdot 10^{-7}$	$0{,}57 \cdot 10^{-5}$	95	$9{,}45 \cdot 10^{-8}$	$0{,}45 \cdot 10^{-5}$
680	7,83 „	1,84 „	605	$5{,}0 \cdot 10^{-7}$	1,86 „
1080	$1{,}28 \cdot 10^{-6}$	2,54 „	1175	$1{,}15 \cdot 10^{-6}$	2,36 „
2285	3,37 „	4,85 „	2380	3,5 „	4,96 „
3210	5,8 „	6,95 „	3305	5,66 „	6,84 „
4000	7,95 „	8,6 „	4095	7,95 „	8,6 „
4700	$1{,}00 \cdot 10^{-5}$	10,0 „	4795	$1{,}08 \cdot 10^{-5}$	10,2 „

	− 189° $M_+ = 1640$	i^2/s
250	$1{,}21 \cdot 10^{-7}$	$0{,}58 \cdot 10^{-5}$
460	2,56 „	0,87 „
1830	9,44 „	2,07 „
2535	$2{,}26 \cdot 10^{-6}$	3,71 „
3460	3,78 „	5,22 „
4250	5,0 „	6,3 „
4950	6,6 „	7,58 „

Als Abhängigkeit der Stromstärke von der Spannung gilt auch hier durchweg die Gleichung (III)

$$i^2/s = a\,\bar{V} + B$$

nur bei + 18° und 79 mm Hg stoßen wir wieder auf die frühere Gleichung (II). Die Fig. 20 enthält die Charakteristiken z. B. für die Temperatur − 189°. Vergleicht man die bei einem bestimmten Drucke mit variabler Temperatur erhaltenen

Kurven, so ergibt sich, daß von 18° bis $-65°$ die Leitfähigkeit nahezu konstant ist, denn auch die Neigungen der Geraden

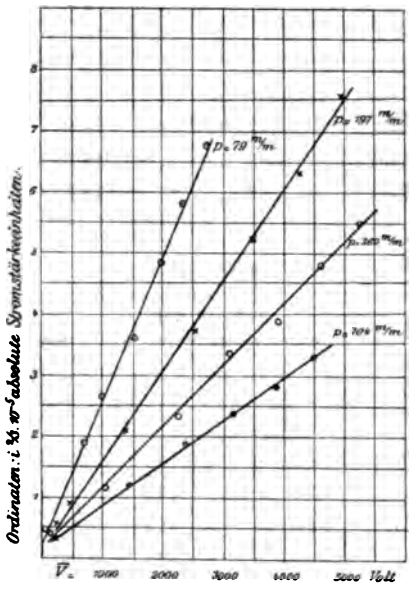


Fig. 20.

Stickstoff + bei $-189°$ (Stromcharakteristiken).

gegen die Achsen sind die gleichen geblieben; dagegen nimmt dieselbe bis $-189°$ beträchtlich ab.

b) Negative Entladung.

Tabelle 30.

p = 704 mm.

+ 18°			− 65°		
M_- = 2000		$i^0/_0$ Amp.	M_- = 1600		$i^0/_0$
135	$4{,}94.10^{-5}$	$1{,}84.10^{-3}$	170	$6{,}5\ .10^{-5}$	$1{,}62.10^{-3}$
395	7,54 „	1,79 „	500	$1{,}17.10^{-4}$	2,4 „
615	9,6 „	2,1 „	970	1,84 „	3,24 „
1020	$1{,}38.10^{-4}$	2,67 „	1370	2,52 „	3,99 „
1370	1,8 „	3,19 „	1860	3,48 „	4,95 „
1695	2,24 „	3,69 „			
2250	3,06 „	4,54 „			

	− 189°	
	$M_{-} = 1525$	$\sqrt{i}$ Amp.
245	$6{,}5 \cdot 10^{-5}$	$8{,}06 \cdot 10^{-3}$
575	9,9 „	9,95 „
1045	$1{,}72 \cdot 10^{-4}$	13,1 „
1445	2,65 „	16,3 „
1775	3,48 „	18,6 „

Tabelle 31.

$p = 79$ mm.

+ 18°			− 65°		
$M_{-} = 555$		$i^{2}/_{3}$	$M_{-} = 530$		$\sqrt{i}$
395	$1{,}04 \cdot 10^{-4}$	$2{,}21 \cdot 10^{-3}$	110	$2{,}16 \cdot 10^{-5}$	$4{,}65 \cdot 10^{-3}$
785	2,5 „	3,97 „	295	6,0 „	7,75 „
995	3,6 „	5,08 „	510	$1{,}48 \cdot 10^{-4}$	12,0 „
			640	2,03 „	14,2 „
			750	2,76 „	16,6 „
			870	3,48 „	18,7 „

	− 189°	
	$M_{-} = 680$	$\sqrt{i}$
145	$3{,}12 \cdot 10^{-5}$	$5{,}6 \cdot 10^{-3}$
490	$1{,}87 \cdot 10^{-4}$	13,7 „
600	2,91 „	17,1 „
740	3,9 „	19,7 „

Als Beziehung zwischen i und $\bar{V}$ finden wir hier wieder für + 18° in dem ganzen Druckintervalle die Formel (III); bei − 65° und den höheren Drucken gilt die Formel ebenfalls; bei den tieferen Drucken und − 189° gilt dagegen in dem ganzen Druckbereich die Formel (II).

Bei der graphischen Auftragung erhält man wieder Kurven analog denen, die in Fig. 18 enthalten sind.

Untersucht man bei konstant gehaltener Dichte den Einfluß der Temperatur, so findet man, daß in dem Intervalle von $+18^0$ bis -65^0 bei hohen Drucken die Leitfähigkeit bedeutend, bei tieferen Drucken nur wenig zunimmt; von -65^0 bis -189^0 nimmt dieselbe bei hohen Drucken wieder etwas ab, bei tiefen dagegen weiter zu.

Mit Rücksicht auf die absoluten Spannungswerte liegen die Verhältnisse dagegen so, daß mit abnehmender Temperatur die Leitfähigkeit zunimmt, und zwar in dem Intervalle von 18^0 bis -65^0 in viel stärkerem Maße, als von -65^0 weiter bis -189^0.

Reihe II bei $+18^0$.

Es wurde außer der soeben wiedergegebenen Reihe bei verschiedenen Temperaturen noch eine Reihe bei $+18^0$ gemacht, bei welcher die Druckintervalle etwas kleiner gewählt wurden und die bis zu etwas niederen Drucken ausgedehnt wurde. Die Minimumpotentiale sind in der Fig. 13 mit aufgetragen. Der schon oben p. 849 angedeutete Verlauf der Minimumpotentialkurven für positive Entladung, bei 150 mm Hg der Druckachse eine Zeitlang parallel zu verlaufen und erst später weiter zu fallen, tritt hier recht deutlich zu tage. Für die negative Entladung ist der Verlauf der Kurve der normale.

Für die positive Entladung gilt durchweg die Formel $\sqrt{i} = c\,\bar{V} + C''$, für die negative dagegen die Beziehung $i^{2/3} = a\,\bar{V} + B$.

Wir haben also hier nahezu die gleichen Verhältnisse, wie bei der vorigen Reihe.

Zusammenfassung der Resultate.

Es mögen die erhaltenen Resultate noch einmal kurz zusammengestellt und einige Betrachtungen an dieselben angeknüpft werden.

1. Als Beziehung zwischen dem Druck und der Minimalpotentialdifferenz bei konstanter Temperatur hatte sich (vgl. p. 815) *für beide Vorzeichen* die Formel ergeben:

$$\text{(I)} \qquad M_a = C + (M_b - C)\cdot\sqrt{\frac{p_a}{p_b}},$$

welche anzeigt, daß, wenn man die Wurzeln aus den Drucken als Abszissen und die zugehörigen Minimumpotentialwerte als Ordinaten aufträgt, man für jedes Gas bei einer bestimmten Temperatur und für ein bestimmtes Vorzeichen eine gerade Linie erhält, die aber nicht durch den Koordinatenanfangspunkt hindurchgeht (daher die additive Konstante C), so daß also dem Drucke $p = 0$ nicht auch ein $M = 0$ entsprechen würde. Für ein anderes Gas, eine andere Temperatur oder entgegengesetztes Vorzeichen haben die Geraden andere Lagen.

Dieses Gesetz I findet sich nun bei der negativen Spitzenentladung, wo wir die reine Erscheinung des negativen Glimmlichtes an der Spitze haben, überall bestätigt. Auch bei positiver Spitze gilt dasselbe durchweg, bis auf ein paar Ausnahmen, was aus dem Grunde nicht verwunderlich ist, weil auch sonst die Entladungserscheinungen an der Anode bei weitem nicht so regelmäßig sind wie an der Kathode, wo sie im wesentlichen durch den Kathodenfall bedingt sind. Zunächst macht das *Helium* eine Ausnahme bei der Temperatur $+18°$, indem das positive Minimumpotential in dem Druckbereiche von 720 mm bis 340 mm Hg vom Drucke unabhängig ist, wobei es konstant einen Wert von 905 Volt besitzt; bei niederen Temperaturen wurde ferner auch bei *negativer* Spitze eine reine Spitzenentladung erhalten, so daß sich hier für einen Druck zwei Minimumpotentialwerte ergaben, einer für die reine negative Spitzenentladung, der andere für die Glimmentladung wie bei den übrigen Gasen. Beim *Wasserstoff* haben wir bei $+18°$ von Atmosphärendruck bis etwa 170 mm Hg, beim *Stickstoff* bis etwa 150 mm Hg das durch die obige Formel ausgedrückte normale Verhalten auch der positiven Entladung, solange wir es eben mit einer reinen Spitzenentladung zu tun haben. Bei weiterer Druckerniedrigung geht dieselbe dann in die Glimmentladung über, was sich durch das Auftreten einer Lichterscheinung auch an der Plattenelektrode und durch ein beträchtliches Zunehmen der Stromstärke bemerkbar macht. Bei der graphischen Auftragung der Beobachtungswerte kommt dieses in der Weise zum Ausdruck, daß die Geraden, welche die Beziehung zwischen $\sqrt{p}$ und M darstellen, bei 170 mm bez. 150 mm Hg in Kurven übergehen, die zuerst ein Stück nahezu horizontal verlaufen und darauf bei fortgesetzter Druck-

verminderung infolge weiterer Abnahme der Minimumpotentialwerte sich langsam abwärts wenden, um bei tiefen Drucken verhältnismäßig schnell wieder anzusteigen.

2. Für die *positive* Spitzenentladung wurde bei der vorliegenden Versuchsanordnung ein Gesetz gefunden, welches dem von Röntgen aufgestellten ähnlich ist, das aber eine Erweiterung in der Richtung erfahren hat, daß es sich auch auf die einatomigen Gase bezieht. Dasselbe lautet:

Das Produkt aus dem Minimumpotential M und der Wurzel aus der mittleren freien Weglänge L, dividiert durch die Wurzel aus der Anzahl n der Atome in Molekül, also der Ausdruck

$$\text{(Ia)} \qquad \sqrt{\frac{L}{n}} \cdot M = A$$

hat für die untersuchten ein- und zweiatomigen Gase bei dem gleichen Druck und derselben Temperatur nahezu den gleichen Wert.

Mit abnehmendem Drucke nimmt der Wert von A ein wenig zu, wie aus der folgenden kurzen Zusammenstellung ersichtlich ist.

Helium bei 18°.		Argon bei 18°.	
p = 280 mm	$10\,A$ = 76,0	p = 592 mm	$10\,A$ = 68,5
167	77,0	144	77,0
100	86,0		
49	100,0		

Wasserstoff bei 18°.		Stickstoff bei +18°.	
p = 712 mm	$10\,A$ = 71,3	p = 704 mm	$10\,A$ = 70,5
384	78	360	78,8
306	76	197	81,7
		148	85,0

Für die Berechnung des Wertes von A sind die folgenden Werte für die mittleren freien Weglängen benutzt worden:

L für He bei 0° und 760 mm	= $2760 \cdot 10^{-8}$ cm	C' =	80,3
L „ Ar	„ 1002 „		169,9
L „ H_2	„ 1780 „		79
L „ N_2	„ 950 „		84

Die mittleren freien Weglängen für die tieferen Temperaturen wurden nach der Sutherlandschen Formel[1])

$$L = L_0 \cdot \frac{1 + \alpha C'}{1 + \frac{C'}{\Theta}}$$

berechnet, wo α der thermische Ausdehnungskoeffizient des Gases, C' die für jedes Gas charakteristische Kohäsionskonstante, deren Werte in der obigen Zusammenstellung der Werte für die mittleren freien Weglängen mit angefügt worden sind, und Θ die absolute Temperatur ist. Da sich L ferner umgekehrt proportional dem Drucke ändert, so heißt die Formel endlich mit Berücksichtigung von Druck- und Temperaturänderungen:

$$L = L_0 \frac{760}{p} \cdot \frac{1 + \alpha C'}{1 + \frac{C'}{\Theta}}.$$

Man erhält nun für die Temperaturen -65^0 und -189^0 z. B. unter anderem die folgenden Werte für A:

Argon bei -65^0.		Helium bei -189^0.	
$p = 592$ mm	$10\,A = 54{,}5$	$p = 100$ mm	$10\,A = 59{,}8$
144	70,7	49	67,7
Wasserstoff bei -65^0.		**Stickstoff bei -65^0.**	
$p = 384{,}5$ mm	$10\,A = 67{,}2$	$p = 704$ mm	$10\,A = 68{,}8$
251	71,0	197	78,9
bei -189^0		bei -189^0	
$p = 703$ mm	$10\,A = 46{,}9$	$p = 704$ mm	$10\,A = 50{,}1$
384,5	53,0	197	56,9

Man erkennt, wenn man die bei gleichem Druck und verschiedenen Temperaturen erhaltenen Werte von A miteinander vergleicht, daß A von 18^0 bis -65^0 im Verhältnis von etwa 1,13 : 1, von 18^0 bis -189^0 im Verhältnis von etwa 1,48 : 1 abgenommen hat.

3. *Als Beziehung zwischen der übertragenen Elektrizitätsmenge und der hierzu erforderlichen Spannungsdifferenz* ergab sich für die einatomigen Gase *Helium* und *Argon* das für alle

1) O. E. Meyer, Theorie der Gase II. Aufl. p. 168. 1899.

Temperaturen und Drucke, sowie für beide Vorzeichen gültige Gesetz:

$$\sqrt{i} = c\,\bar{V} + C'' . \tag{II}$$

Trägt man also die Werte von $\bar{V}$ als Abszissen und die zugehörigen Werte von $\sqrt{i}$ als Ordinaten in ein Koordinatensystem ein, so liegen sämtliche Punkte je einer Reihe auf einer Geraden, deren Richtung durch c, deren Lage in bezug auf den Koordinatenanfangspunkt durch C'' charakterisiert ist. Für jede einzelne Reihe sind c und C'' Konstante, für verschiedene Reihen nehmen sie andere Werte an, und zwar hat C'' für positive Entladung für die verschiedenen Drucke und Temperaturen durchweg einen Wert von etwa $5 . 10^{-5}$ absoluten E.M. Stromstärkeeinheiten$^{1}/_{2}$, entsprechend einer Stromstärke von $2 . 10^{-8}$ Amp.; für negative Entladung nimmt bei 18° der Wert von C'', der hier etwa $5 . 10^{-4}$ E.M.E.$^{1}/_{2}$ beträgt, von hohen zu tiefen Drucken bedeutend ab. Auch bei den tieferen Temperaturen ist eine Abnahme von C'' deutlich wahrzunehmen. Durch die Größe C'' wird die physikalische Erscheinung zum Ausdruck gebracht, daß mit abnehmender Spannung die Stromstärke nicht stetig zu Null abnimmt, sondern in der allernächsten Nähe des Minimumpotentiales von einem bestimmten kleinen Werte sprungweise zu Null übergeht.

Der Wert der Richtungskonstante c erwies sich bei der positiven Entladung als nahezu unabhängig von der Temperatur und nahm etwa umgekehrt proportional der Wurzel aus dem Drucke zu.

Bei der *negativen* Entladung zeigten das *Helium* bei $+18°$ und das Argon bei $+18°$ und $-65°$ ein Ausnahmeverhalten, indem mit abnehmendem Druck beim Helium bis etwa 350 mm Hg, beim Argon bis etwa 250 mm Hg auch der Wert von c abnimmt, um erst bei weiterer Druckerniedrigung wieder zu wachsen, d. h. also, bei den höheren Drucken hat eine Druckerniedrigung eine Leitfähigkeitsverminderung zur Folge und erst bei verhältnismäßig tiefen Drucken nimmt die Leitfähigkeit dann wieder zu. Infolgedessen war auch keine einfache Beziehung zwischen der bei einer bestimmten Spannung übertragenen Elektrizitätsmenge und der Temperatur aufzustellen,

und es ließ sich nur ganz allgemein konstatieren, daß mit abnehmender Temperatur die relative Leitfähigkeit anfangs bedeutend zunimmt, wenn dieselbe dann auch, besonders bei hohen Drucken, bei weiterer Temperaturerniedrigung wieder um einen großen Betrag sinkt.

Bei den *zweiatomigen Gasen* H_2 *und* N_2 hatten wir gefunden, daß Druck- und Temperaturänderungen in wesentlich anderer Weise die Entladung beeinflussen als bei den einatomigen Gasen.

Es liegt jedenfalls in der Einatomigkeit der Edelgase begründet, daß die Entladung in dem ganzen untersuchten Druck- und Temperaturbereich sich durch das eine in Formel (II) enthaltene Gesetz darstellen läßt, während anderseits in der Zusammengesetztheit der Moleküle der zweiatomigen Gase der Grund dafür zu suchen sein wird, daß bei den weiten Grenzen der Untersuchungen neben der Formel (II) noch die Formel

$$(III) \qquad i^{3/2} = a\,\bar{V} + B$$

in Anwendung zu bringen ist, indem dieselbe bei den höheren Drucken und den höheren Temperaturen Gültigkeit besitzt.

Die graphischen Aufzeichnungen deuten darauf hin, daß der Übergang von der Formel (III) zur Formel (II) allmählich stattfindet.

Der physikalische Unterschied dieser beiden Formeln wird sofort ersichtlich, wenn man die Neigungen der durch dieselben dargestellten Kurven bestimmt. Zu dem Zweck differentiieren wir die vereinfachten Formeln

$$(III\,a) \qquad i = a^{3/2}\,\bar{V}^{3/2},$$

$$(II\,a) \qquad i = c^2\,\bar{V}^2,$$

und erhalten:

$$(III\,a') \qquad di = \tfrac{3}{2}\,a^{3/2}\sqrt{\bar{V}}\,d\bar{V} = \lambda . \sqrt{\bar{V}}\,d\bar{V},$$

$$(II\,a') \qquad di = 2\,c^2 \quad \bar{V}\,d\bar{V} = \varkappa\,\bar{V}\,d\bar{V}.$$

Man erkennt jetzt, daß die Neigung gegen die $\bar{V}$-Achse $di/d\bar{V}$ im ersten Falle proportional mit $\sqrt{\bar{V}}$, im zweiten proportional mit $\bar{V}$ ist, d. h. es ist im ersten Falle eine größere Spannungssteigerung erforderlich, um die Stromstärke um den gleichen Betrag zu erhöhen als im zweiten Falle.

Bei der negativen Entladung verhalten sich die beiden Gase H_2 und N_2 nahezu gleich, d. h. also, bei 18° gilt bei beiden die Formel (III) für alle Drucke, bei −65° und −189° und tieferen Drucken die Formel (II). Bei der positiven Entladung macht sich dagegen ein deutlicher Unterschied bemerkbar, indem die Arbeit, welche zu einer Ionisierungssteigerung des H_2 vor allem bei tiefen Temperaturen erforderlich ist, geringer ist als die zur Steigerung der Ionisierung des N_2 erforderliche Arbeit für die gleichen Drucke und Temperaturen. Beim N_2 gilt nämlich durchweg die Formel (III), während dieselbe beim H_2 nur bei hohen Drucken und den Temperaturen 18° und −65° gültig ist. Bei den einatomigen Gasen ist also die zur Steigerung der Ionisierung erforderliche Arbeit durchweg klein.

Als Ergebnis der Beobachtungen haben wir vor allem zwei Gesetze kennen gelernt, nämlich das in Formel (Ia) ausgesprochene, welches molekulare Eigenschaften der Gase mit dem Minimumpotential in eine einfache Beziehung setzt, und anderseits die Formel (II), welche die Charakteristik für die verschiedenen Gase enthält. Es fragt sich nun, ob nicht zwischen den Konstanten dieser beiden Gesetze eine einfache Beziehung besteht, insbesondere, ob nicht die Größe c der Formel (II) mit einer der in Formel (Ia) vorkommenden, auf die Natur des Gases sich beziehenden Größen in naher Beziehung steht. Es wurde nun schon oben verschiedentlich darauf hingewiesen, daß die Neigungen der Geraden, welche Formel (II) darstellen, sich nahezu umgekehrt proportional der Wurzel aus dem Drucke ändern; da nun aber umgekehrt proportional dem Drucke die freie Weglänge sich ändert, so wird die Konstante c^2 der freien Weglänge L direkt proportional sein, und man kann daher die Charakteristik, abgesehen von der nur eine Koordinatenverschiebung darstellenden Konstanten C'', auch schreiben:

$$i = k L . \bar{V}^2 .$$

Die Konstante k enthält noch den Einfluß des Entladungsgefäßes, der Gestalt der Spitze, des Abstandes von Spitze und Platte etc., der bereits zum Teil durch andere Autoren bestimmt wurde.

Man sieht somit, *daß bei normaler Spitzenentladung bei gegebener disponibler Spannung die erhaltenen Stromstärken für die hier untersuchten ein- und zweiatomigen Gase bei Druckänderungen einfach der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle proportional sind.*

Zum Schlusse möchte ich mir erlauben, Hrn. Prof. Dr. H. Ebert nicht nur für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stetes Interesse an derselben, sondern auch für die freundliche Hilfe bei der Darstellung der Edelgase meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

München, 30. November 1904, Physik. Inst. d. k. Techn. Hochschule.

(Eingegangen 5. Juni 1905.)

2. *Über Magnetisierung durch schnellverlaufende Ströme und die Wirkungsweise des Rutherford-Marconischen Magnetdetektors;*[1]

von E. Madelung.

1. Der von Marconi in die drahtlose Telegraphie eingeführte Magnetdetektor beruht auf folgenden Beobachtungen Rutherfords[2]: Leitet man durch einen magnetisierten Stahldraht oder in einigen Drahtwindungen um ihn eine elektrische Schwingung, so ändert diese in der Regel seinen Magnetismus. Eine zweite Schwingung vermehrt den Effekt der ersten. Unter dem Einfluß weiterer Schwingungen erreicht er einen Endwert, der bestimmt ist durch Stärke, Form und Richtung der Schwingung, sowie durch den ursprünglichen magnetischen Zustand des Drahtes.

Marconi[3] verwertet diese Erscheinung in seinem Magnetdetektor, indem er Rutherfords magnetometrische Beobachtungsweise ersetzt durch telephonischen Nachweis des bei der Änderung der Magnetisierung in einer geeigneten Spule induzierten Stromes.

Nach dem Gesagten ist der Detektor in dieser Form nur imstande eine beschränkte Anzahl elektrischer Wellenzüge nacheinander nachzuweisen. Er bleibt aber dauernd dazu fähig, wenn durch einen Magnetisierungsstrom nach jeder Welle der ursprüngliche magnetische Zustand wieder hergestellt wird, wie es Flemming[4] durch einen geeigneten Kommutator erreicht. Es genügt aber auch, wenn man mit Marconi durch ein stetig variierendes Feld den Detektorstahldraht einer fortwährend veränderlichen Magnetisierung unterwirft.

Mit dieser Anordnung fand Marconi rein empirisch, daß er die besten Wirkungen dann erhielt, wenn er ein Bündel möglichst feinen Stahldrahtes verwendete. Es wechselte dann die Empfindlichkeit des Detektors im Verlauf eines Magneti-

1) Auszug aus der Göttinger Dissertation.

2) E. Rutherford, Phil. Trans. **89.** p. 1. 1897.

3) G. Marconi, Proc. Roy. Soc. London. **70.** p. 341. 1902.

4) J. A. Flemming, Proc. Roy. Soc. **71.** p. 347.

sierungszykels; sie war am größten, solange das magnetisierende äußere Feld im Zunehmen begriffen war.

Versucht man sich von der Wirkungsweise des Magnetdetektors auf Grund der gewöhnlichen Magnetisierungskurven Rechenschaft zu geben, so gerät man auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Das geht schon aus Rutherfords[1]) Arbeit über diesen Gegenstand hervor. Dieser bemühte sich, seine Versuche in dieser Weise zu deuten und gründete auf seine aus derartigen Überlegungen gezogenen Schlüsse eine Methode, die Dämpfung elektrischer Schwingungen zu bestimmen. Die mit dieser Methode erhaltenen Resultate[2]) weichen aber stark von den nach der Bjerknesschen Methode erhaltenen ab[3]) [4]), so daß sich begründete Zweifel an den ihr zugrunde liegenden Überlegungen erheben. Ferner bleibt bei dieser Art der Betrachtung unverständlich, warum eine zweite Welle noch den Effekt der ersten verstärken kann.

Man wird somit zu der Annahme gedrängt, daß die gewöhnlich geltenden Gesetze der Magnetisierung bez. Entmagnetisierung (*statische* Magnetisierungskurven) eine wesentliche Modifikation erfahren müssen, sobald die Geschwindigkeit des Magnetisierungsvorganges sich den Werten nähert, mit denen wir bei Hochfrequenzströmen zu rechnen haben (*dynamische* Magnetisierungskurven).

Die folgende Untersuchung ist darauf gerichtet, von diesem Gesichtspunkte aus das Rutherfordsche Phänomen neu zu bearbeiten, durch das gewonnene Beobachtungsmaterial Aufschluß über die dynamischen Magnetisierungskurven von Stahldrähten zu erhalten, und für die Wirkungsweise des Marconischen Magnetdetektors eine einwandfreie Erklärung zu geben.

2. Untersuchungen über die Magnetisierung in schnell veränderlichen Feldern liegen bereits in großer Zahl vor. Sie sind nach sehr verschiedenartigen Untersuchungsmethoden unternommen worden. Meist wurde ungedämpfter Wechselstrom zur Erzeugung des Feldes verwendet. Die Frage spitzt sich dann darauf zu, ob die Hysteresisfläche, d. h. die von den

1) E. Rutherford, l. c.
2) H. Brooks, Phil. Mag. (6) 2. p. 92. 1901.
3) V. Bjerknes, Wied. Ann. 55. p. 121. 1895.
4) G. Rempp, Preisaufgabe der Straßburger math.-naturw. Fakultät.

Magnetisierungskurven einer Periode umschlossene Fläche, bei Erhöhung der Frequenz zu- oder abnimmt. Diese Fläche mißt bekanntlich die pro Kubikzentimeter und Magnetisierungszykel verbrauchte Arbeit, die entweder direkt durch Wattmetermessung im Magnetisierungsstromkreis ermittelt[1]) oder durch ihr Äquivalent, die im Material auftretende Erwärmung, kalorimetrisch[2]) bez. bolometrisch[3]) bestimmt wurde.

Andere Forscher ermittelten diese Arbeit aus der Dämpfung elektrischer Schwingungen in einer Spule mit magnetisierbarem Material[4]), noch andere durch Messung des Selbstinduktionskoeffizienten solcher Spulen.[5])

Mehr Aufschluß als diese „Integralmethoden" verspricht die direkte Aufnahme von dynamischen Magnetisierungskurven, wie sie entweder mit der Joubertschen Scheibe[6]) oder mit der Braunschen Röhre[7]) zu erhalten sind. Der letztgenannte Weg ist bisher erst andeutungsweise beschritten worden. Ich habe ihn bei meiner Untersuchung in wesentlich vollkommenerer Form verwendet.

Wie sehr trotz der großen Zahl vorhandener Untersuchungen die bisherigen Resultate untereinander abweichen, mag folgende Zusammenstellung zeigen. Für eine Vergrößerung der Hysteresisfläche sprechen die Arbeiten von Wilson und Lydall, Niethammer, Steinmetz, Corbino. Eine Konstanz dieser Fläche folgern Borgmann, Evershed und Vignoles, J. und B. Hop-

1) C. F. Steinmetz, Trans. of the amer. Inst. of electr. eng. **3.** p. 8. 1892; A. Gray, Proc. Roy. Soc. London **56.** p. 49. 1894.

2) E. Warburg u. L. Hönig, Wied. Ann. **20.** p. 814. 1883; A. Tanakadate, Phil. Mag. (5) **28.** p. 207. 1889; F. A. Weihe, Wied. Ann. **61.** p. 578. 1897; J. Borgmann, Journ. de phys. (2) **2.** p. 574. 1883; Evershed u. Vignoles, The Elektr. **29.** p. 582. 1892.

3) Ch. Eug. Guy u. B. Herzfeld, Compt. rend. **136.** p. 957. 1903; B. Herzfeld, Diss. Darmstadt 1903; Ch. Eug. Guy u. Schidlof, Arch. des Sciences phys. p. 576. 1904.

4) J. Klemenčič, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **107.** p. 330. 1898; Wied. Ann. **58.** p. 267. 1896.

5) M. Wien, Wied. Ann. **66.** p. 859. 1898.

6) J. u. B. Hopkinson, Elektrotechn. Zeitschr. **13.** p. 642. 1892; J. Hopkinson, Wilson u. F. Lydall, Proc. Roy. Soc. **53.** p. 352. 1893; F. Niethammer, Wied. Ann. **66.** p. 29. 1898; W. Kaufmann, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Gesellsch. **1.** p. 42. 1899.

7) O. M. Corbino, Atti. Assoc. electr. ital. 1903; W. M. Varley, Dissert. Straßburg 1903.

kinson, Maurain, Gray, Guye und Herzfeld aus ihren Arbeiten. Hingegen finden Warburg und König, Tanakadate und Weihe eine **Verkleinerung**.

Auf die Besprechung von Einzelergebnissen dieser Arbeiten komme ich später im Anschluß an meine eigenen Resultate zurück.

3. Im Verlaufe der statischen Magnetisierungskurven lassen sich einige Gesetzmäßigkeiten erkennen, die ich vorausschicke, um die später zu erörternden Eigenschaften der dynamischen Magnetisierungskurven ihnen gegenüberstellen zu können; um so mehr, da ich diese Gesetzmäßigkeiten nirgends in dieser Weise ausgesprochen gefunden habe.

Die zu ihrer Ableitung nötigen Untersuchungen wurden an hart gezogenem Stahldraht (Klaviersaitendraht) mit Hilfe des Köpselschen Untersuchungsapparates[1]) ausgeführt.

Setzt man ein magnetisches Material einer zwischen $+\infty$ und $-\infty$ allmählich variierenden Feldstärke $\mathfrak{H}$ aus, so durchläuft seine Magnetisierung $\mathfrak{J}$, bez. seine Induktion $\mathfrak{B}$ Werte, deren graphische Darstellung in bekannter Weise die sogenannte Hysteresisschleife ergibt (Fig. 1).

Den von dieser Schleife begrenzten Flächenraum nennen wir die maximale Hysteresisfläche.

Durch beliebiges Variieren der Feldstärke ist es, wie Ewing[2]) gezeigt hat, möglich, die zu jedem Punkt im Innern der maximalen Hysteresisfläche gehörige Magnetisierung wirklich herzustellen und zwar auf unendlich vielen verschiedenen Wegen. Niemals aber ist eine Magnetisierung möglich, die zu einem außerhalb gelegenen Punkte gehört.

Es ist klar, daß allgemein Magnetisierungs- und Feldvektor sich in gleichem Sinne gleichzeitig ändern. Wir wollen zur Vereinfachung der Bezeichnung einen „Umkehrpunkt" einen solchen nennen, in dem wir den Sinn der Änderung von Feld- und Magnetisierungsvektor umkehren.

Um den Verlauf der Magnetisierung im allgemeinsten Falle einer beliebigen Variation der Feldstärke zu übersehen, betrachten wir zunächst einen speziellen Fall (Fig. 1).

Nehmen wir an, wir seien von $\mathfrak{H} = \infty$ über $\mathfrak{H} = 0$ bis

1) H. Kath, Elektrotechn. Zeitschr. p. 411. 1898; Köpsel u. H. Kath, Zeitschr. f. Instrumentenk. p. 391. 1894; p. 33. 1898.

2) J. A. Ewing, Magnet. Induktion, Berlin 1892.

zum Punkte $A(\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_A)$ gelangt. Hier lassen wir $\mathfrak{H}$ wieder abnehmen und kehren so den Bewegungssinn des Magnetisierungspunktes um (A = Umkehrpunkt). Wir gelangen dann auf einer Kurve A zum Punkte B. Kehren wir jetzt wieder um, so gelangen wir jetzt auf der Kurve $\bar{B}$ zu A zurück. Der Charakter der beiden Kurven eines solchen Zyklus $A—B—A$ ist dann so, daß beide Kurven zunächst mit geringer Neigung gegen die x-Achse beginnen, dann stärker anwachsen. Beide Kurven können sich außer in A und B niemals schneiden.

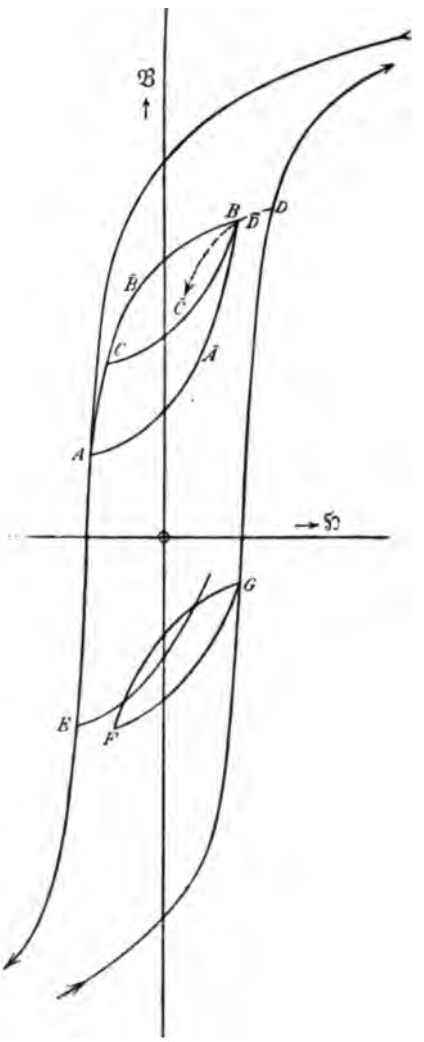


Fig. 1.

Durch die Lage von A ist der Verlauf von $A—B$ (einfacher geschrieben A) vollständig definiert. Dies gilt für alle Kurven, die mit einem Umkehrpunkt beginnen. B ist nun z. B. ein Umkehrpunkt, wenn wir von A aus nach B gekommen sind und jetzt $\mathfrak{H}$ wieder kleiner werden lassen. In diesem Falle ist die Kurve $B—C=\bar{B}$ durch die Lage B vollständig und eindeutig bestimmt.

Wären wir aber mit abnehmendem $\mathfrak{H}$ z. B. von D aus nach B gekommen, so verliefe die Magnetisierung etwa, wie in der Figur gestrichelt angedeutet ist, auf der durch D als Umkehrpunkt definierten Kurve $\bar{D}$.

Wir sahen an dem Beispiele des Zyklus $A—B—A$, daß wenn wir in einem Punkte der Kurve A umkehren, wir zu dem Punkt A zurückgelangen, durch den die Kurve definiert ist. Die Kurve $B—C$ ist aber nach dem Gesagten durch B definiert. Wenn wir also in einem Punkte C der Kurve B umkehren, so gelangen wir nach B zurück. Wir drücken diese Gesetzmäßigkeit in folgenden Sätzen aus:

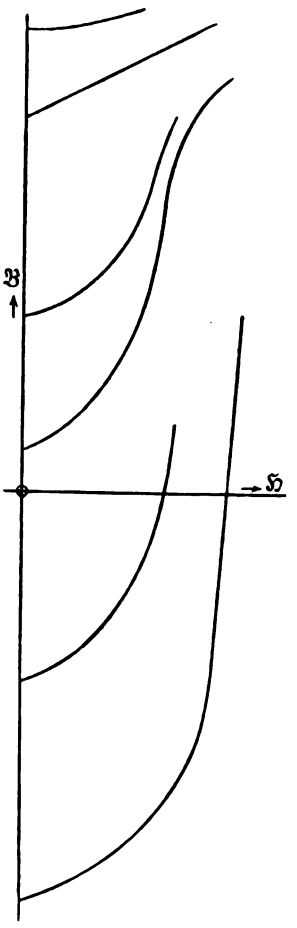


Fig. 2.

I. Jede Kurve $\bar{A}$, die im Innern der Hysteresisfläche verläuft, ist durch den Umkehrpunkt A eindeutig definiert, aus dem sie hervorgeht.

II. Macht man irgend einen Punkt dieser Kurve selbst zu einem neuen Umkehrpunkt B, so führt die durch B definierte Kurve $\bar{B}$ wieder zu dem Anfangspunkt A der Kurve $\bar{A}$ zurück.

Setzen wir die Kurve $\bar{A}$ über B hinaus fort, so trifft sie schließlich die maximale Hysteresisschleife im Punkte $\mathfrak{H} = +\infty$. Dieser Punkt ist also derjenige Umkehrpunkt, durch den die maximale Hysteresisschleife selbst definiert ist.

III. Wenn die in C auf B entspringende Magnetisierungskurve $\bar{C}$ über B hinaus fortgesetzt wird, so läuft sie als Fortsetzung der Kurve $\bar{A}$ weiter, auf der wir ursprünglich nach B gelangt waren, also so, als ob der Zyklus $B—C—B$ gar nicht vorhanden gewesen wäre.

Um nach diesen Sätzen für einen vorgeschriebenen Verlauf der Feldstärke $\mathfrak{H}$ zeichnerisch die statische Magnetisierungskurve angeben zu können, müßten wir eigentlich die zu sämtlichen Punkten der maximalen Hysteresisfläche gehörigen Kurven

kennen. Es hat sich nun gezeigt, daß diejenigen Kurven, die aus Punkten gleicher Ordinate hervorgehen, z. B. E und F, sich durch eine Parallelverschiebung mit genügender Genauigkeit ineinander überführen lassen. Wenn also der Verlauf der Kurve E bekannt ist, so ist der einer jeden anderen F bekannt, wenn F und E die gleiche Ordinate besitzen. In Fig. 2 sind nun für eine Reihe von Ordinaten die zugehörigen Kurven gezeichnet. Aus den so gegebenen Elementen läßt sich dann jedes beliebige System von Magnetisierungskurven zusammensetzen.

4. Wie in 2. erwähnt wurde, ist die Braunsche Röhre schon früher zur Untersuchung schnell verlaufender Magnetisierungen benutzt worden.

Varley[1]) verwandte die Braunsche Röhre gleichsam als Maximalmagnetometer. Er magnetisierte ein Drahtbündel durch eine elektrische Schwingung und beobachtete den maximalen Ausschlag des Fluoreszenzfleckes der Braunschen Röhre, neben der er das Drahtbündel in geeigneter Weise befestigt hatte. Dieser Ausschlag ist dem maximalen Betrag der Magnetisierung $\mathfrak{J}$ proportional. Seine Messungen verfolgen die Abhängigkeit dieses Maximalwertes von $\mathfrak{J}$ von der magnetisierenden Feldstärke $\mathfrak{H}$ und der Schwingungszahl. Über den zeitlichen Verlauf der Magnetisierung gibt seine Methode keinen Aufschluß.

Ich selbst habe eine Abänderung einer von Angström angegebenen Anordnung zur Aufnahme von Magnetisierungskurven benutzt.

Vier von dem Magnetisierungsstrom hintereinander durchflossene Stromspulen $a\,b\,c\,d$ werden bei der Ångströmschen Anordnung kreuzförmig um die Braunsche Röhre gruppiert. a und b beeinflussen das Kathodenstrahlbündel entgegensinnig und bringen bei keinem Strome eine Ablenkung hervor, c und a wirken gleichsinnig und lenken den Strahl dem Magnetisierungsstrom, also der Feldstärke $\mathfrak{H}$ proportional senkrecht zu ihrer Achse ab. Bringt man Eisen in eine der Spulen $a\,b$, so wird die jeweils vom Magnetisierungsstrome erzeugte Magnetisierung den Kathodenstrahl in Richtung $c\,d$ ab-

1) W. M. Varley, l. c.

lenken. Die gesamte Ablenkung erfolgt in der Abszissenrichtung der Feldstärke $\mathfrak{H}$ in der Ordinatenrichtung, der zugehörigen Magnetisierung $\mathfrak{J}$ proportional. Bei einer zyklischen Variation des Magnetisierungsstromes beschreibt der Lichtfleck die Magnetisierungskurve $\mathfrak{J} = f(\mathfrak{H})$.

Wie ich nach Abschluß meiner Versuche bemerkte, hat Corbino[1]) bereits die Ångströmsche Methode zur Beobachtung schnell verlaufender Magnetisierungen benutzt. Seine Anordnung ist aber recht unvollkommen. Die Bedeutung seiner Versuche möchte kaum über die eines Demonstrationsversuches hinausgehen.

5. Meine Versuche wurden nach vielfachen Vorversuchen mit folgender Anordnung durchgeführt:

Ein konisches Gefäß *A* (Fig. 3) aus starkem Messingblech bildete den weiteren Teil der Braunschen Röhre. Auf einem Boden lag der mit $CaWoO_4$ bestrichene Fluoreszenzschirm *S*, der durch Bleistiftstriche in quadratische Felder von 5 mm Seitenlänge geteilt war (Fig. 4). Um einen Einblick in das Innere des Gefäßes zu haben, war ein Teil der Wand durch eine Glasplatte *G* ersetzt, die mit einer etwa 2 cm breiten Fläche mit Siegellack aufgekittet wurde. Dem Fluoreszenzschirme gegenüber mündete der Glasapparat *B*, der die Kathode *K*, eine seitliche Anode *E*, sowie zwei

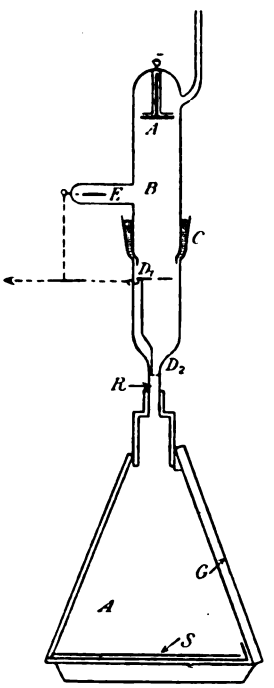


Fig. 3.

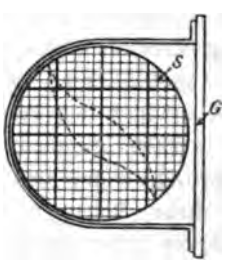


Fig. 4.

1) O. M. Corbino, l. c.

abgeleitete Aluminiumdiaphragmen D_1 und D_2 mit 2 bez. 0,5 mm Öffnung enthielt. Bei C war die Röhre mit Hilfe einer Quecksilberdichtung zusammengesetzt, um von dort aus andere Diaphragmen einsetzen zu können. Die Röhre blieb während der Untersuchung mit der Luftpumpe verbunden.

Die Vorteile dieser Röhre waren: ein kleiner sehr scharfer Fluoreszenzfleck ohne diffuses Nebenlicht, unverzerrte Beobachtung durch die plane Glasplatte, wegen der Verengung bei R relativ große Empfindlichkeit, Regulierbarkeit der Härte, Vertauschbarkeit der Diaphragmen.

Die Spannung zwischen den Elektroden betrug durchschnittlich 15000 Volt. Da sie nicht ganz konstant blieb, sondern von der Stromstärke, sowie von dem etwas schwankenden inneren Gasdruck der Röhre abhing, wurde die Eichung der Röhre für mehrere Spannungen ausgeführt und die Beobachtungen nachträglich nach der jedesmal mit dem Braunschen Elektrometer gemessenen Elektrodenspannung reduziert.

Die Magnetisierungsspulen waren auf zwei halbkreisförmig gebogene Glasröhren gewickelt (Fig. 5). Sie enthielten das

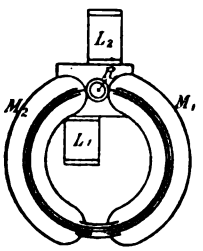


Fig. 5.

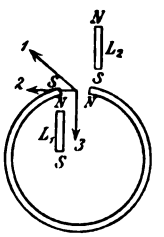


Fig. 6.

Untersuchungsmaterial in Form eines geschlitzten Ringes, der in dem Schlitz die Röhre an der engsten Stelle bei R umfaßte. Der Durchmesser dieses Ringes war 11 cm. Die Bewickelung bestand aus vier Lagen von 0,8 mm starkem Kupferdraht. Zwei kurze Spulen L mit vielen Windungen standen so gegen die Spulen M_1 und M_2 orientiert, wie Fig. 5 zeigt. Der Magnetisierungsstrom durchfloß sämtliche Spulen hintereinander. Die resultierende Ablenkung zeigt Fig. 6. Die Spulen L_1 und L_2 würden allein den Kathodenstrahl in der Richtung 1 verschieben, die Spulen M_1 und M_2 aber in der Richtung 2. Die

Resultierende beider Linien ergibt dann bei geeigneter Orientierung und Wahl der Dimensionen für jede Stromstärke die Richtung 3, die senkrecht zu 2 steht. Die magnetischen Drähte lenken ihrerseits in Richtung 2 ab, so daß also auf diese Weise die Magnetisierung $\mathfrak{J}$ durch die Ablenkung in Richtung von 2, die Feldstärke $\mathfrak{H}$ durch die Ablenkung in Richtung 3 dargestellt wird. Die Bewegung des Fluoreszenzfleckes liefert daher direkt die Magnetisierungskurven, wenn der Spulenstrom variiert wird.

Gegenüber der Ångströmschen Anordnung ergibt sich so der Vorteil, daß man ein wesentlich homogeneres Feld bei R hat, als wenn nur ein Pol zur Ablenkung verwandt wird, eine Verzerrung des Fluoreszenzfleckes daher nie eintritt. Ferner wird das Material als fast geschlossener Ring untersucht, wodurch die entmagnetisierende Kraft der Enden kleiner und die Ablenkung des Kathodenstrahles bei gleicher Eisenmenge und Magnetisierung größer wird. Endlich werden die nötigen Windungen auf M_1 und M_2 vermindert. Aus diesem Grunde wird wegen der verminderten Eisenmenge auch die Selbstinduktion im Kreise und die Rückwirkung des Eisens auf den magnetisierenden Stromkreis kleiner und die dadurch bewirkte Deformation der elektrischen Ströme in ihm wesentlich reduziert.

Die Magnetisierungsströme wurden dadurch hergestellt, daß ein Kondensator auf ein bestimmtes Potential geladen und durch die Spulen L und M sowie bekannten Widerstand und Selbstinduktion entladen wurden.

Jeder einzelnen Entladung entspricht auf dem Fluoreszenzschirm der Braunschen Röhre eine Magnetisierungskurve, die aber so schnell durchlaufen wird, daß sie nicht zuverlässig verfolgt werden kann. Durch häufige Wiederholung desselben Vorganges in schneller Folge erhält man indessen eine stationäre und genügend helle Lichtspur des Kathodenbündels.

Dies wurde durch einen rotierenden Umschalter in folgender Weise erreicht (Fig. 7). 4 Scheiben aus Hartgummi drehten sich gemeinsam auf einer Achse. Auf ihrem Umfang waren Blechstreifen befestigt (wie es aufgerollt Fig. 8 zeigt). Ein jeder hatte nicht ganz die Länge eines halben Um-

fanges und zwar befand sich auf 1, 3 und 4 je ein solcher Streifen, auf 2 befanden sich deren zwei. Die entsprechenden Streifen auf 1 und 2 sowie auf 2 und 3 waren leitend ver-

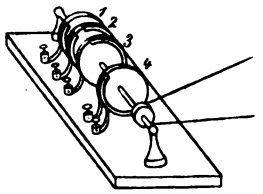


Fig. 7.

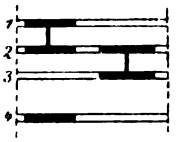


Fig. 8.

bunden. Auf 1, 2 und 3 schleiften je eine Feder, auf 4 zwei. Wenn sich dieser Umschalter drehte, so wurde zunächst Feder 1 und 2 und gleichzeitig die beiden auf 4 schleifenden Federn miteinander verbunden; bei weiterer Drehung wurden danu diese Kontakte wieder geöffnet und dafür 2 und 3 verbunden usf.

Es kam nun darauf an, in fortwährender Wiederholung folgende Schaltungen auszuführen: Durch Verbinden von 1 und 2 wurde ein mit dem einen Ende an 2 liegender Kondensator K (Fig. 9) über eine Glühlampe als Sicherung geladen. Gleichzeitig war durch 4 ein Stromkreis geschlossen. Dieser wurde gebildet aus einer Batterie A mit etwa 10 Volt Spannung, den Spulen L und M an der Braunschen Röhre und einem Regulierwiderstand. Durch den in ihm fließenden Strom wurde vor jeder Kondensatorentladung der Draht in M bis zur Sättigung magnetisiert. Bei weiterer Drehung wurden beide Stromkreise geöffnet und durch 2 und 3 die Entladung des Kondensators durch L und M, sowie vorgeschalteten Widerstand W und Selbstinduktion L herbeigeführt. Dieser Vorgang spielte sich 10—20 mal in der Sekunde ab. Man sah dann die Kurven ruhig auf dem Fluoreszenzschirm der Röhre stehend. Ihre Helligkeit richtete sich einerseits nach der Geschwindigkeit des Umschalters andererseits nach der Geschwindigkeit, mit der die Entladung des Kondensators verlief.

Da es nicht möglich war, die Teilung des Schirmes gleichzeitig mit der Kurve zu erkennen, so wurde zunächst versucht, die Kurve zu photographieren. Es zeigte sich aber,

daß sie dazu bei der zum Betrieb der Röhre verwendeten zweiplattigen Influenzmaschine viel zu lichtschwach waren. Eine Expositionszeit von 10 Min. lieferte noch kein erkennbares Bild.

Schließlich ermöglichte das folgende Verfahren den Verlauf *punktweise* festzulegen.

Mit Hilfe einer Linse wurde ein kleines Lichtkreuz auf den Fluoreszenzschirm projiziert. Durch Verschieben der Linse

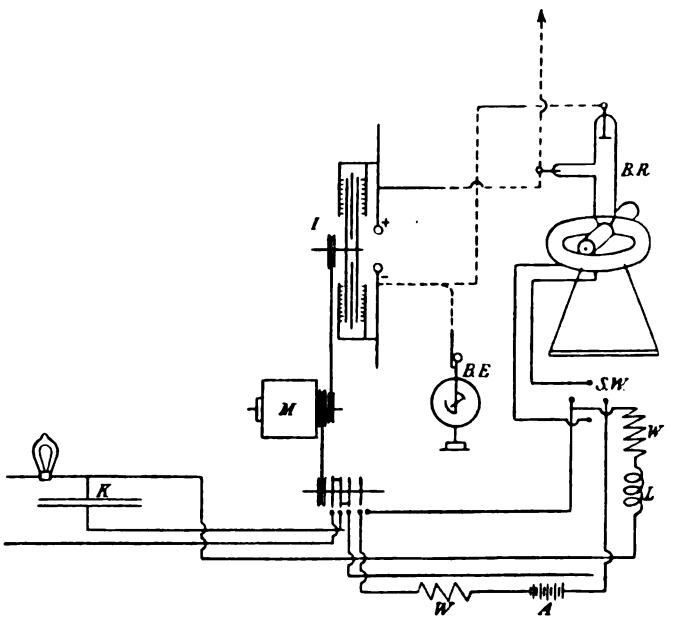


Fig. 9.

konnte es in der Dunkelheit auf jeden Kurvenpunkt auf dem Schirm eingestellt werden. Wurde jetzt mit Hilfe einer kleinen Glühlampe der Schirm beleuchtet, so ließ sich die genaue Lage des Kreuzes, als des beobachteten Kurvenpunktes auf der Teilung des Schirmes feststellen.

6. Der Charakter der so erhaltenen dynamischen Magnetisierungskurven läßt sich am besten an einigen aus dem gesamten Beobachtungsmaterial herausgegriffenen Beispielen erläutern. Fig. 10 zeigt drei derartige Kurven I, II, III. Die

Stromform, die ihnen zugrunde liegt, ist die einer gerade aperiodischen Entladung. In allen drei Fällen wurde derselbe Draht (hartgezogener Stahldraht von 0,7 mm Durchmesser) verwendet. Auch die Amplituden der Schwingungen wichen nicht voneinander ab. Trotzdem zeigen die drei Kurven wesentliche Unterschiede, entsprechend der Geschwindigkeit, mit der die Schwingung verlief. Die Zeit vom Einsetzen der Schwingung bis zur Erreichung des Maximums betrug bei I etwa $^1/_{10000}$ Sek., bei II das Doppelte, bei III das Vierfache.

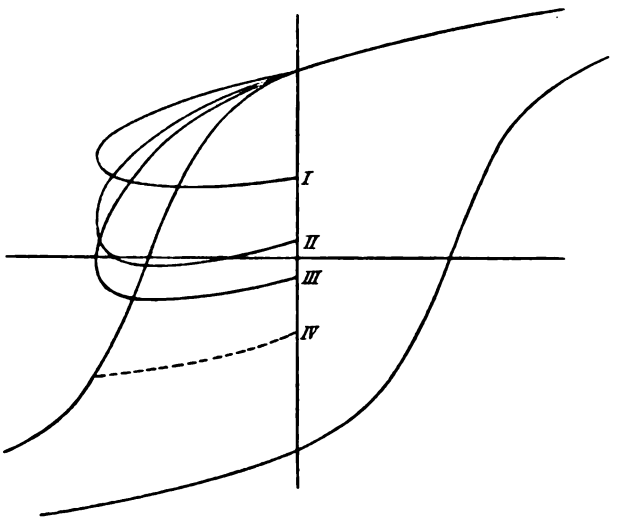


Fig. 10.

Kurve IV zeigt endlich, wie die statische Magnetisierungskurve für langsamen Verlauf der magnetisierenden Kraft wäre.

Wir erkennen somit folgendes: Bei den dynamischen Kurven fällt das Maximum von $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{J}$ nicht mehr zusammen und zwar erscheint letzteres gegen ersteres verzögert.

Die Magnetisierung ändert sich langsamer, als man nach der Änderung des Feldes erwarten sollte, wenn man die statischen Magnetisierungen zugrunde legt. Beide Erscheinungen treten um so stärker hervor; je größer die Änderungsgeschwindigkeit des Feldes ist.

In Fig. 11 ist für drei verschieden starke Drahtsorten die Magnetisierungskurve gezeichnet. In den drei Fällen sind Form, Amplitude und Geschwindigkeit der Schwingung dieselben. Von den verschiedenen Drahtsorten wurden immer so viel Drähte zu einem Bündel vereinigt untersucht, daß das statische magnetische Moment der Bündel unter sonst gleichen Verhältnissen das gleiche war. So wurde von der 5 mm starken Sorte nur ein Draht, von der 0,7 mm starken vier Drähte verwendet etc. Es zeigt sich hierbei, daß mit zunehmender Unter-

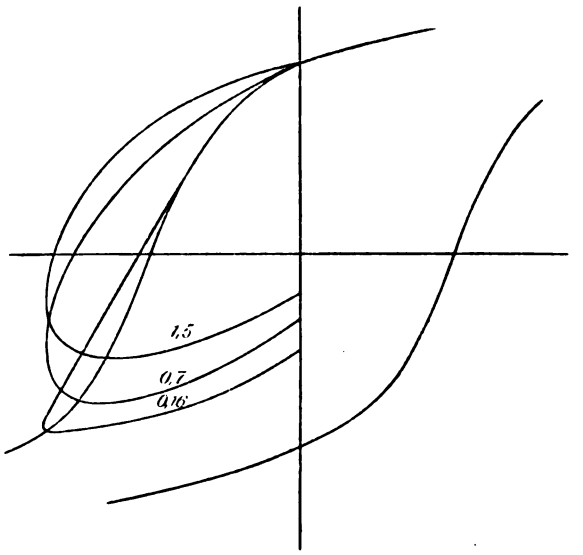


Fig. 11.

teilung des Eisens der Unterschied zwischen den statischen und dynamischen Magnetisierungskurven mehr und mehr geringer wird.

In Fig. 12 sind ferner zwei dynamische Kurven 2 und 3 gezeichnet, die sich durch die Form des erzeugenden Stromes unterscheiden. Die Konstanten des Schwingungskreises sind unverändert geblieben bis auf den Widerstand, der bei 3 so weit vermindert wurde, daß die Schwingung periodisch wurde. 1 ist die statische maximale Hysteresisschleife. Auf Einzelheiten des Kurvenverlaufes komme ich später zurück.

Es erscheint mir überflüssig, von den zahlreichen von mir aufgenommenen Kurven noch weitere wiederzugeben, da ihre prinzipiellen Ergebnisse in den vorstehenden Beispielen zusammengefaßt sind. Daß der prinzipielle Verlauf durch dieselben tatsächlich für alle möglichen Bedingungen festgelegt

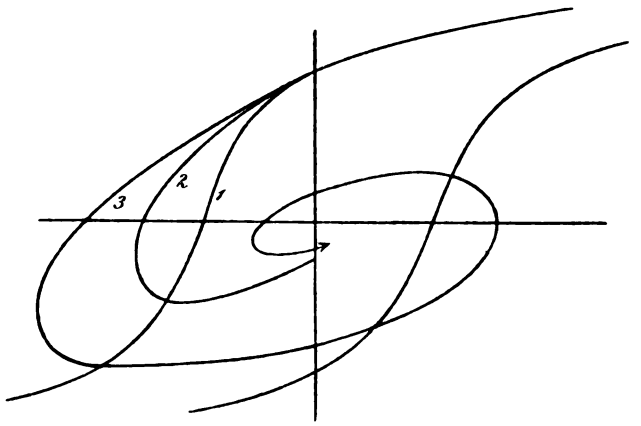


Fig. 12.

ist, davon habe ich mich außerdem durch qualitative Beobachtung unter ausgiebiger Variation der Versuchsbedingungen überzeugt.

7. Man ist bei der Untersuchung der Frage nach dem magnetischen Verhalten des Eisens in schnell variierten Feldern immer bemüht gewesen, den Einfluß der elektrischen Ströme zu eliminieren, die im Eisen auftreten, sobald sich die Magnetisierung ändert. Tatsächlich ist ja auch das Auftreten dieser Ströme keine Erscheinung, mit der man bei der Beobachtung statischer Magnetisierungen zu rechnen hat. Wohl aber läßt sich die Frage aufwerfen, ob denn nicht die gesamte Arbeit, die bei einer zyklischen Magnetisierung verbraucht wird, nicht zunächst in Form von elektrischen Strömen auch bei den langsamsten Änderungen der Magnetisierung auftritt und erst sekundär in Joulesche Wärme übergeht. Eine von Ewing[1])

1) J. A. Ewing, Magnet. Induktion l. c.

entworfene Theorie der Magnetisierung würde das jedenfalls fordern. Diese Theorie nimmt an, daß sämtliche magnetischen Moleküle frei drehbar seien; die Hysteresis komme dadurch zustande, daß die benachbarten Molekularmagnete sich gegenseitig in den Lagen festhalten, die sie einmal einnehmen.

Bei einer Ummagnetisierung des Eisens drehen sich die Molekularmagnete dann immer aus einer stabilen Gleichgewichtslage in eine andere. Die Bewegung geschieht offenbar durch eine labile Gleichgewichtslage hindurch. Den Übergang aus dieser in die stabile vollführt ein betrachteter Molekularmagnet freiwillig. Er würde hierbei eine beträchtliche Geschwindigkeit annehmen, wenn er nicht durch die in der Nachbarschaft auftretenden Induktionsströme gedämpft würde.

Diese Ströme verschwinden natürlich wieder sehr schnell. In die Beobachtung statischer Magnetisierungskurven geht ihr Feld nicht ein, da sie so schnell abklingen, daß sie bei der Messung der Magnetisierung längst verschwunden sind. Bei den dynamischen Kurven aber messen wir die Magnetisierung zu einer Zeit, wo diese Foucaultströme noch nicht verschwunden sind. Da nun das Feld der Foucaultströme immer einer Änderung der magnetischen Kraft an einem Punkte entgegenwirkt, so haben wir von ihnen erstens eine Verminderung der Magnetisierung und zweitens eine Phasenverschiebung derselben gegen das magnetisierende Feld zu erwarten. Die Resultante beider Effekte beobachten wir.

Man kann diese Wirkung der auftretenden Induktionsströme auch folgendermaßen charakterisieren. Es werden im Innern des Eisens Ströme induziert. Die einen fließen in Bahnen, in denen sie keinen Leitungsverlust erleiden (Magnetisierung), die anderen aber verschwinden durch Leitungsverluste wieder (Wirbelströme).

Mit Rücksicht auf diese theoretischen Gesichtspunkte erscheint mir eine Trennung des Wirbelstromfeldes vom Felde der Magnetisierung keinen Sinn zu haben. Daher habe ich keinen Versuch gemacht, eine derartige Trennung durchzuführen. Ich halte es vielmehr für zweckmäßig mit dem Begriff „dynamische Induktion“ zu operieren. Darunter sei verstanden, die Gesamtheit der Kraftwirkung, die innerhalb

des Eisens in einem unendlich schmalen Schlitze senkrecht zur Kraftrichtung auf den Pol 1 ausgeübt wird, ohne Unterschied, ob dieselbe vom Felde der Spule oder dem der Wirbelströme herrührt.

Daß die im Eisen auftretenden Wirbelströme bedeutend stärker sind als die in einem unmagnetischen Metall auftretenden, ließ sich durch ein einfaches Experiment zeigen. Der Stahldraht wurde mit einem Mantel von Quecksilber umgeben. Es ergab sich, daß die Kurven dann nicht beobachtbar von den ohne Quecksilber erhaltenen differierten. Es mag dies als Beweis dafür dienen, daß die bei Magnetisierungen auftretenden Wirbelströme nicht als eine Folgeerscheinung der Feldänderung in der Spule als vielmehr der Induktionsänderungen im Stahl auftreten, und daß sie untrennbar mit jeder Magnetisierung verbunden sind, solange das Material nicht so fein verteilt ist, daß ein Auftreten von elektrischen Strömen in ihm ausgeschlossen ist.

Die aus den beobachteten Kurven gewonnenen Ergebnisse lassen sich auch, zunächst qualitativ, aus Überlegungen über die auftretenden Ströme ableiten. Die Wirkung dieser Ströme nimmt mit der Geschwindigkeit zu, weil die sie hervorrufende elektromotorische Kraft ihr proportional ist, und weil wir zu einer Zeit beobachten, in der die Ströme durch Leitungsverluste noch nicht so stark geschwächt sind. Mit der Dicke des verwandten Drahtes nimmt der Effekt zu, weil die Ströme, die längs der Oberfläche verlaufen, die tiefer liegenden Teile des Drahtes vor dem Eindringen der Magnetisierung schützen.

8. Nach der im vorstehenden Abschnitte vertretenen Auffassung ist die Abweichung der dynamischen Magnetisierungskurven von den statischen wesentlich auf die bei schnellen Änderungen der „dynamischen Induktion" auftretenden Wirbelströme zurückzuführen.

Es sei versucht, dafür einen Ansatz zu gewinnen und die Beziehung der dynamischen Kurven zu den statischen in mathematischer Form auszudrücken.

Da die Verteilung der Magnetisierung im Innern des Eisens nicht einmal für statische Verhältnisse bekannt ist, so ist die strenge Berechnung der Wirbelströme ein vorläufig

nicht zu lösendes Problem. Die im nachstehenden durchgeführte Rechnung bestätigt indessen in erster Annäherung die Richtigkeit der oben zugrunde gelegten Auffassung.

Wir wollen, um das Problem zu vereinfachen, die Annahmen machen, 1. daß die Magnetisierung gleichmäßig über die Länge und den Querschnitt des Drahtes verteilt sei; 2. daß sich die gesamte Wirkung der Wirbelströme ersetzen lasse durch die eines einzigen Stromkreises mit dem Momentanstrom i, dem Widerstand w und dem Selbstinduktionskoeffizienten L. Dann ist für die elektromotorische Kraft, die in jedem Momente induziert wird, die bekannte Gleichung anzusetzen:

$$e = w\,i + \frac{d(L\,i)}{d\,t}. \tag{1}$$

$L\,i$ ist gleich der Zahl der Induktionsröhren dieser Wirbelströme. Durch sie wird eine Feldstärke $\mathfrak{H}_w$ definiert. Für diese ist

$$L\,i = a\,.\,\mu\,.\,\mathfrak{H}_w, \tag{2}$$

wo μ die Permeabilität und a gleich der von dem fiktiven Wirbelstrom umschlossenen Fläche ist. Der Wert a ist nicht konstant, sondern ändert sich mit der Verteilung der Magnetisierung im Eisen.

Aus (2) folgt

$$\frac{d(L\,i)}{d\,t} = a\,\frac{d(\mu\,\mathfrak{H}_w)}{d\,t}$$

und aus (1)

$$i\,w = \frac{a\,.\,w\,.\,\mu}{L}\cdot\mathfrak{H}_w = w\,.\,b\,\mathfrak{H}_w,$$

weil μ und L offenbar einander proportional sind.

Die elektromotorische Kraft des fiktiven Wirbelstromes wird nun gleich der Zahl der in der Zeiteinheit in die Fläche a eintretenden Kraftlinien:

$$e = -\,a\,.\,\frac{d(\mu\,\mathfrak{H})}{d\,t}, \tag{3}$$

wo $\mathfrak{H}$ die von dem magnetisierenden Strom herrührende Feldstärke bedeutet.

Aus (1), (2) und (3) erhalten wir

$$-a \cdot \frac{d(\mu \mathfrak{H})}{dt} = w \cdot b \cdot \mathfrak{H}_w + \frac{d(\mu \mathfrak{H}_w)}{dt},$$

$$\frac{d\mu(\mathfrak{H} + \mathfrak{H}_w)}{dt} = -\frac{w \cdot b}{a} \mathfrak{H}_w = -k \cdot \mathfrak{H}_w.$$

$\mu(\mathfrak{H} + \mathfrak{H}_w)$ ist die Gesamtzahl der durch die Querschnittseinheit des Drahtes fließenden Induktionslinien, also die „dynamische Induktion" $\mathfrak{B}$.

Daher

$$\frac{d\mathfrak{B}}{dt} = -k \cdot \mathfrak{H}_w, \tag{4}$$

d. h. die fiktive Feldstärke der bei dynamischen Magnetisierungen auftretenden Wirbelströme ist gleich dem Differentialquotienten der dynamischen Induktion nach der Zeit.

Die aufgenommenen Magnetisierungskurven liefern uns

$$\mathfrak{J} = (\mathfrak{H} + \mathfrak{H}_w).$$

Es bedeutet also $\mathfrak{H}_w$ die Differenz der Werte von $\mathfrak{H}$, die bei der statischen und der dynamischen Kurve zu gleichen Werten der Magnetisierung gehören.

Die Beziehung (4) läßt sich an den beobachteten Kurven prüfen.

Eine Methode, diese Prüfung auszuführen, ist die, die Gleichung (4) graphisch zu integrieren und die so gewonnenen $\mathfrak{B}$-Kurven mit den beobachteten $\mathfrak{J}$-Kurven zu vergleichen.

In Fig. 13 sind einige so gewonnene Kurven 1, 2, 3 für verschiedene k gezeichnet. Da J sehr groß gegen $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{H}_w$ ist, fallen diese Kurven $\mathfrak{B}$ nahe mit denen von $\mathfrak{J}$ zusammen. Man sieht, daß die konstruierten Kurven aber mit den beobachteten a nur

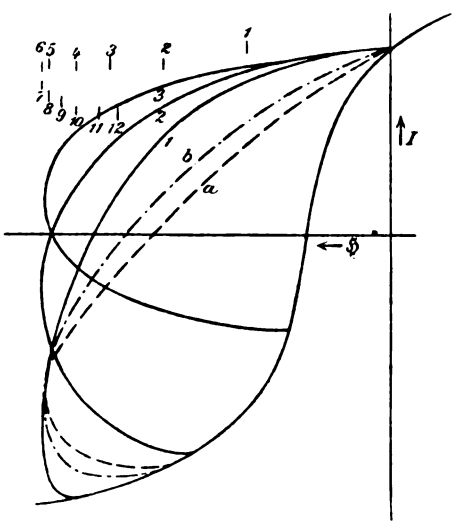


Fig. 13.

dem Charakter nach übereinstimmen. Der Grund ist wohl darin zu suchen, daß k nicht konstant ist, sondern sich mit der Verteilung der Magnetisierung im Innern des Drahtes ändert.

Eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit Kurve a erhält man, wenn man statt der Kurven $\mathfrak{J}$ Kurven $(\mathfrak{J} - l\mathfrak{H}_w)$ zum Vergleiche heranzieht (z. B. b). Eine physikalische Deutung dieses Zusammenhanges ist aber nicht wohl zu erkennen.

Aus dem Beobachtungsmaterial der Varleyschen Arbeit[1]) habe ich versucht, die Größe von k zu bestimmen. Es zeigte sich, daß sehr nahe $k \cdot d/\sqrt{N}$ konstant war, wo d den Durchmesser des Drahtes und N die Frequenz der Schwingung ist. Das bedeutet:

Die Magnetisierungskurven zweier Drahtsorten, deren Dicke sich wie $1:a$ verhalten, sind die gleichen, wenn die Frequenz der Schwingung, die auf den ersten wirkt, a^2 mal größer ist als die andere.

Diese Beziehung gestattet eine Extrapolation der erhaltenen Resultate auf Frequenzen, die der Beobachtung nicht mehr zugänglich sind. Man sieht, daß die Wirkung der in der drahtlosen Telegraphie gebräuchlichen Wellen von der Frequenz 10^6/sec auf einen Draht von 0,1 mm dieselbe ist, wie die Wirkung einer Schwingung 10^4/sec auf einen solchen von 1 mm Dicke.

Ferner erkennt man, daß für $d = 0$, also für ∞ unterteilten Draht $k = \infty$ wird. Eine Abweichung der dynamischen Kurven gegen die statischen ist dann nicht mehr vorhanden. Dieser Umstand spricht für die oben gegebene Erklärung für das Zustandekommen dynamischer Magnetisierungen durch innere Wirbelströme.

9. Für den Verlauf der statischen Magnetisierungskurven haben wir oben (unter 3) gezeigt, daß die Umkehrpunkte eine hervorragende Bedeutung besitzen. Durch ihre Lage war der gesamte Verlauf der Kurven definiert. Eine ähnliche Rolle spielen bei den dynamischen Magnetisierungskurven die Umkehrpunkte der Magnetisierung. Diese fallen ja bei den statischen Kurven mit denen des Änderungssinnes der Feldstärke zusammen. Bei den dynamischen Vorgängen aber kehrt

1) W. M. Varley, l. c.

sich der Änderungssinn der Magnetisierung immer später um als der des Feldes.

Wir betrachten als Beispiel den Fall, den die Fig. 14 darstellt. Durch eine schnelle Feldschwankung seien wir auf der dynamischen Kurve $A—B—C$ bis C gelangt. Die Größe $d\mathfrak{B}/dt$ ist in C gleich Null geworden. Lassen wir jetzt auch $d\mathfrak{H}/dt = 0$ werden, so werden wir uns nicht aus dem Punkt C entfernen. Wir haben hier offenbar einen Fall statischen Gleichgewichtes. Der magnetische Zustand des Eisens ist also im Punkte C derselbe, wie wenn wir auf der statischen Magnetisierungskurve $A—C$ nach C gelangt wären.

Für die dynamischen Kurven galt nun mit einiger Annäherung $d\mathfrak{B}/dt = -k.\mathfrak{H}_w$. $\mathfrak{H}_w$ stellte hierbei die Differenz der Abszissen der dynamischen und der statischen Kurve dar. Wir müssen also immer eine statische Kurve haben, auf die wir uns bei der Konstruktion der dynamischen beziehen können. Diese Kurve ist für die dynamische CDE die Kurve $\bar{C}$. Der Verlauf der dynamischen Kurve CDE ist also in ähnlicher Weise durch die Lage des Punktes C bestimmt wie die Kurve $\bar{C}$ selbst.

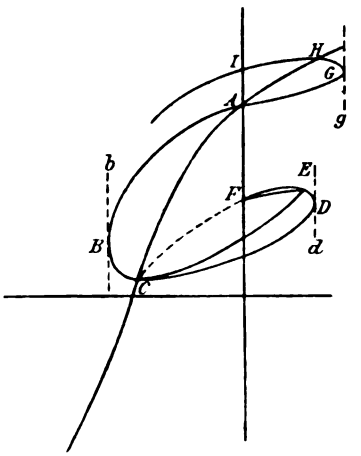


Fig. 14.

Lassen wir jetzt $\mathfrak{H}$ und $d\mathfrak{H}/dt = 0$ werden, so erreicht die dynamische Kurve von E aus den gleichen Punkt F der Ordinatenachse, wie die statische Kurve E. Denn $d\mathfrak{B}/dt$ kann erst gleich Null werden, wenn auch $\mathfrak{H}_w = 0$ wird, d. h. wenn die dynamische Kurve die statische trifft. Lassen wir $\mathfrak{H}$ wieder langsam im negativen Sinne wachsen, so erreicht die statische Kurve wieder den Punkt C. Es läßt sich die Lage dieses Punktes also noch nachträglich feststellen. Da E auf $\bar{C}$ liegt, so ist auch die Lage von E noch festzustellen als Schnittpunkt der Kurven $\bar{C}$ und F.

10. Auf Grund der gewonnenen Ergebnisse sollen einige häufig vorkommende Fälle diskutiert werden. Diese Diskussion wird, glaube ich, ein neues Licht auf die Ergebnisse früherer Autoren werfen. Die scheinbar vollständig sich widersprechenden früheren Ergebnisse werden zum größten Teil erklärt und bestätigt.

1. *Die Hysteresisfläche bei konstantem Wechselfeld.* Wie in 2. erwähnt wurde, ist ihr Flächeninhalt proportional der Arbeit, die zu einer zyklischen Magnetisierung nötig ist.

Gegeben ist ein sinusförmiges Wechselfeld konstanter Amplitude. Die Fragestellung lautet: Wird die Hysteresisfläche bei steigender Frequenz größer oder kleiner?

Fig. 15 stellt die magnetischen Kurven dar. 1 ist die maximale Hysteresiskurve, 2, 5 und 7 sind drei statische Zykel, 3, 4, 6 drei dynamische.

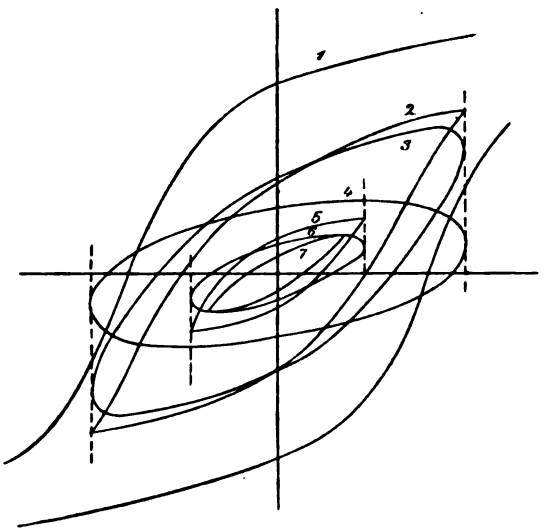


Fig. 15.

Aus der Figur lassen sich folgende Sätze entnehmen:

Bei schnellen zyklischen Magnetisierungen nimmt, wenn die Amplitude des Feldes konstant bleibt, mit zunehmender Frequenz bei schwachen Feldern die Magnetisierungsarbeit pro Zyklus ab (5 : 6), bei starken Feldern erst zu (2 : 3) und dann ab (2 : 4).

Für konstante Maximalwerte von J nimmt natürlich die Magnetisierungsarbeit immer mit der Frequenz zu (7 : 6). Diese Resultate stimmen mit denen von Wien[1]) überein, der aber nicht erkannt zu haben scheint, daß im ersten Falle bei starken Feldern die Magnetisierungsarbeit zunächst zunimmt. Diese Erscheinung wurde aber auch von Dina[2]) beobachtet. Dina aber erkannte nicht, daß auch bei starken Feldern mit zunehmender Frequenz die Arbeit wieder kleiner wird.

Bei unendlich großer Frequenz würden die Kurven mit der Abszissenachse zusammenfallen.

2. *Magnetischer Effekt eines schnell verlaufenden Stromes.* Wie früher gezeigt wurde, nimmt der magnetische Effekt einer Schwingung mit der Amplitude zu, mit der Frequenz ab. Es bleibt die Frage offen, wie der Effekt von der Schwingungsform, also von der Dämpfung abhängt.

Bei der direkten Beobachtung der dynamischen Kurven in der Braunschen Röhre zeigte sich, wenn man durch

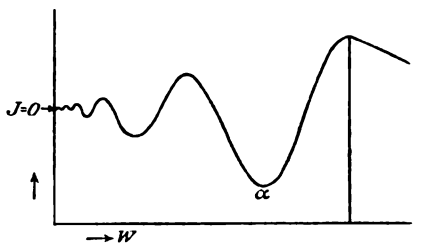


Fig. 16.

Widerstandsänderung die Dämpfung variierte, die zunächst überraschende Tatsache, daß der Fall größten Effektes derjenige war, in dem die Schwingung gerade aperiodisch geworden war. Die Stärke des Effektes als Funktion des Widerstandes im Kreise stellte sich folgendermaßen dar (Fig. 16). Man sieht, daß die Stärke des Effektes eine periodische Funktion der Dämpfung ist. Der geringe Effekt im Punkte α kommt dadurch zustande, daß die zweite Amplitude die Wirkung der ersten wieder nahezu aufhebt.

1) W. Wien, l. c.
2) A. Dina, Elektrotechn. Zeitschr. **21**. p. 740. 1900.

Einige der beobachteten Kurven sind in Fig. 17 dargestellt. Man erkennt auch bei ihnen, daß bei der schwächsten Dämpfung die Restmagnetisierung nahezu gleich Null wird. Bei zunehmender Dämpfung nimmt der Effekt teils zu, teils ab (1′ und 1″). Den größten Wert erreicht er für die aperiodische Dämpfung 1‴.

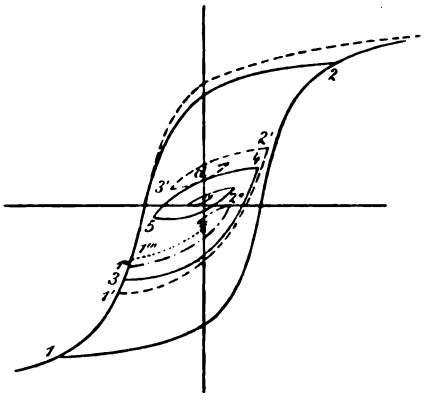


Fig. 17.

Die Periodizität tritt besonders deutlich bei relativ langsamer Schwingung mit großer Amplitude auf.

Die Wirkung einer aperiodischen Schwingung wird gleich Null, wenn ihre Richtung magnetisierende Tendenz hat. Für eine periodische Schwingung wird sie immer kleiner sein, wenn die erste Amplitude so gerichtet war, als im zuerst beobachteten Falle.

Rutherford[1]), der dies bereits erkannt hatte, machte folgendes Experiment. Er entmagnetisierte zwei gleiche Stahlnadeln, die bis zur Sättigung magnetisiert waren, durch den Entladungsschlag einiger Leydener Flaschen. Und zwar ließ er das Feld dieses Schlages im entgegengesetzten Sinne auf die beiden Nadeln wirken. Er richtete es dann so ein, indem er die Zahl der auf die Nadeln wirkenden Drahtwindungen veränderte, daß der magnetische Effekt in beiden Nadeln der gleiche war. Da nun Rutherford der Ansicht war, daß die erste Amplitude unwirksam bleiben müsse, wenn sie magnetisierende Tendenz hatte (da eine weitere Magnetisierung unmöglich war), so glaubte er im Verhältnis der für gleiche Entmagnetisierungen in den beiden Fällen nötigen Windungen das Dämpfungsverhältnis, nämlich das Verhältnis der beiden ersten Amplituden, der verwandten Schwingung zu sehen. (Vgl. p. 862.)

1) R. Rutherford, l. c.

Meine Fig. 14 (p. 881) illustriert den tatsächlichen Entmagnetisierungsvorgang. Man erkennt aus ihr, daß die Anwesenheit der ersten Schwingung $AGHI$ durchaus nicht bedeutungslos ist, auch wenn sie für sich allein keinen beobachtbaren Effekt geliefert hätte.

Die Rutherfordsche Methode, das Dämpfungsverhältnis einer Schwingung zu bestimmen, ist also nicht anwendbar.

Ein unmagnetischer Draht wird durch eine schwach gedämpfte Schwingung nicht bleibend magnetisiert (Fig. 18). Dieser Fall ist von Interesse, weil er bei den Varleyschen Versuchen in Betracht kommt.

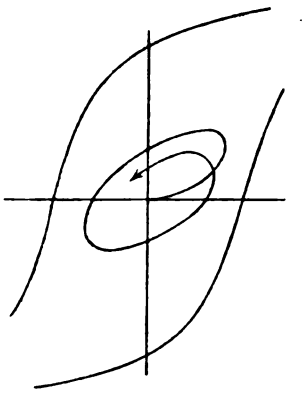


Fig. 18.

3. *Magnetischer Effekt einer Folge von Wellenzügen.* Eine Folge aperiodischer Schwingungen liefert, wenn zuvor der Draht bis zur Sättigung magnetisiert ist, das in Fig. 19 dargestellte System von Kurven.

Man erkennt daraus, daß eine Folge von Schwingungen den Effekt der ersten vermehrt. Doch erreicht dieser nie den

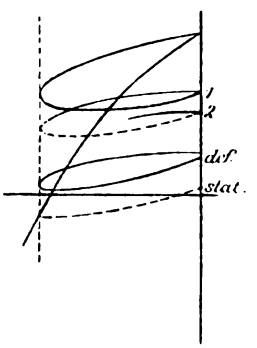


Fig. 19.

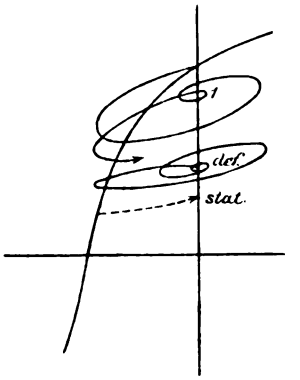


Fig. 20.

Betrag, den die statische Kurve andeutet. Eine weitere Vergrößerung des Effektes tritt nicht mehr ein, sobald in Fig. 19

(bezeichnet mit *def.*) angedeutete Lage eingetreten ist. Die Kurve kehrt dann immer wieder in ihren Ausgangspunkt zurück.

Für eine Folge periodischer Schwingungen wird das Kurvensystem komplizierter (Fig. 20). Die Verhältnisse sind im übrigen die gleichen wie bei aperiodischen Schwingungen.

Diese Ergebnisse stimmen mit Rutherfords und meinen magnetometrischen Beobachtungen[1]) überein. Die früheren Erklärungen, wie sie Maurain und Marconi für den Entmagnetisierungsvorgang geben, erscheint hiernach unnötig kompliziert. Maurain[2]) sagt: Il est probable que le champ oscillant *agit en facilitant le mouvement* des particles magnétiques, dont il provoque la trépidation. Marconi[3]) drückt sich ähnlich hierüber aus. Eine derartige Hypothese ist aber neben meiner einfachen Erklärungsweise unnötig geworden.

4. *Rutherford-Marconi-Detektor.* Bei der Aufstellung einer Theorie des Marconischen Detektors[4]) tritt die Komplikation ein, daß gleichzeitig ein langsam und ein schnell veränderliches Feld wirkt. Die Übersicht wird auch hier am einfachsten an der Hand der Magnetisierungskurven.

In Fig. 22 sind drei Fälle gezeichnet. Man erkennt, daß in den steilsten Partien der Hysteresisschleife der Sprung der magnetischen Kraft am größten wird. Da diese bei steigender Feldstärke liegen, ist der Erfahrungssatz bestätigt, daß bei zunehmendem Felde die Empfindlichkeit des Detektors die größte ist.

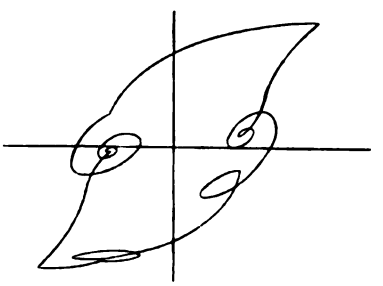


Fig. 21.

11. Außer der beschriebenen Beobachtung des Verlaufes der dynamischen Magnetisierung wurde von mir eine genaue

1) Vgl. unter 13.
2) Ch. Maurain, l. c.
3) G. Marconi, Proc. Roy. Soc. London, 70. p. 341. 1902.
4) Vgl. 1.

magnetometrische Messung der durch schnell verlaufende Ströme hervorgerufenen magnetischen Effekte ausgeführt.

Es wurde zu diesem Zwecke ein Spulenmagnetometer angewandt.

Die Versuchsanordnung bei den Messungen war die folgende (Fig. 22).

Die verschiedenen Stromkreise waren:

1. Die Spule H lag mit einem Druckkontakt an 2 Volt.

2. Die Spulen $M_1 M_2 M_3$, in Serie geschaltet, lagen mit einem Stromwender, Ampèremeter, regulierbarem Widerstand und Selbstinduktion und Schlüssel an 10 Volt. Außerdem

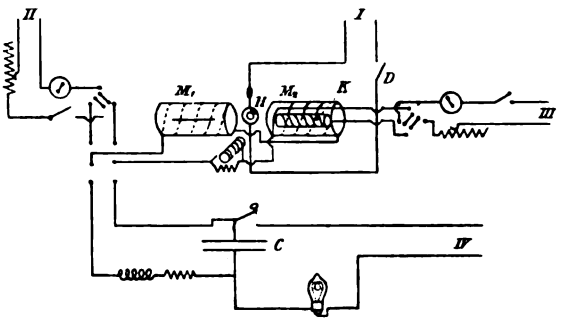


Fig. 22.

lag in diesem Kreise eine Wippe, die gestattete, die Spulen M in Kreis 4 einzuschalten.

3. Die Spule K lag mit Stromwender, Präzisionsgalvanometer, regulierbarem Widerstand und Schlüssel an 6 Volt.

4. Ein Kondensator wurde durch einen Taster an einer Akkumulatorenbatterie bis 400 Volt geladen und über die erwähnte Wippe durch die Spulen M entladen. Die Spannung am Kondensator wurde mit einem elektrostatischen Voltmeter gemessen.

Für die Messungen war es von Wichtigkeit, die Elemente des Schwingungskreises genau zu kennen. Da Papierkondensatoren nicht konstant genug waren, wurde ein großer Glasplattenkondensator von 0,6 Mikrof. benutzt. Seine Kapazität wurde nach der absoluten Methode von Maxwell[1]) gemessen.

1) J. C. Maxwell, Elektr. II. § 775.

Die Selbstinduktion der Spulen M wurde mit dem Wienschen Variometer[1]) bestimmt. Die Selbstinduktion des Kreises bestand aus Normalien von 10^6, 10^7 und 10^8 C.G.S.

Für die zumeist verwandte aperiodische Entladung gilt:

$$Q_t = Q_0 \frac{e^{-\beta t}}{2\alpha} [(\alpha + \beta) e^{\alpha t} + (\alpha - \beta) e^{-\alpha t}],$$

wo

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{4}\frac{w^2}{L^2} - \frac{1}{cL}} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{1}{4}\frac{w}{L}$$

ist. (Q = Ladung, w = Widerstand, L = Selbstinduktion, E = Spannung, c = Kapazität, $\log \text{nat}\, e = 1$).

Für die gerade aperiodische Schwingung wird

$$w = 2\sqrt{\frac{L}{C}},$$

$$i_{\max.} = \frac{2E}{e.w} = 0{,}737 . \frac{E}{w},$$

$$t/i = i_{\max.} = \sqrt{C.L}.$$

Auch bei diesen Messungen war die Schwingungsform meist die gerade aperiodische.

12. Es wurde zunächst bestätigt, daß eine aperiodische Schwingung keine beobachtbare Wirkung auf den bis zur Sättigung magnetisierten Stahldraht ausübt, wenn sie im magnetisierenden Sinne gerichtet war. Wurde durch Veränderung des Widerstandes oder eines anderen Elementes des Schwingungskreises die Dämpfung vermindert, so trat erst dann ein Effekt ein, wenn die Schwingung periodisch geworden war. Allerdings blieb zunächst die Wirkung sehr langsam, offenbar weil zunächst die zweite Amplitude sehr wenig wächst. Die Beobachtung der Entmagnetisierung könnte bei zwei bekannten Elementen eines Schwingungskreises dazu dienen, das dritte zu bestimmen. Man würde etwa bei bekannter Kapazität den Widerstand so lange variieren, bis gerade Entmagnetisierung eintritt.

In diesem Punkte gilt

$$w = 2\sqrt{\frac{L}{C}}, \quad L = \frac{w^2 c}{2}.$$

1) F. Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik p. 530. 1901; M. Wien, Wied. Ann. 57. p. 249. 1896.

Hierdurch wäre L bestimmt. Allerdings würde man bei dieser Methode keine große Genauigkeit aus den angegebenen Gründen erwarten können. Bei höheren wäre die von Wien rechnerisch verfolgte scheinbare Erhöhung des Ohmschen Widerstandes durch Wirbelströme zu berücksichtigen.

Es wurde sodann die Stärke des magnetischen Effektes einer einzelnen Schwingung und einer Reihe von solchen in Abhängigkeit von der Amplitude verfolgt. Die erhaltenen Resultate lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Der magnetische Effekt einer schnellen Schwingung, sowie einer Folge von solchen nimmt mit der Geschwindigkeit ab.

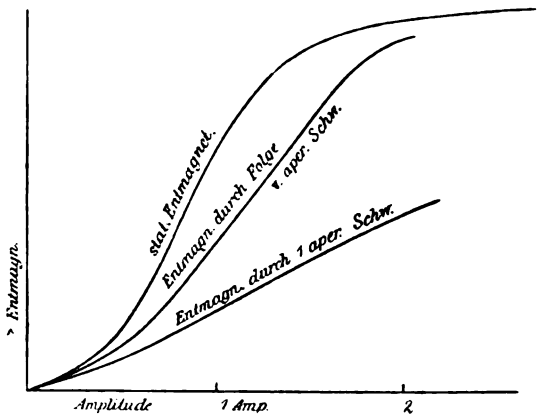


Fig. 23.

Er erreichte nie den Wert, den eine langsam verlaufende Schwingung gleicher Amplitude hervorgebracht hätte (Fig. 23).

Die prozentuale Abweichung gegen diesen Wert nimmt mit wachsender Amplitude zunächst zu, dann ab.

Der Effekt einer einzelnen Schwingung ist innerhalb eines beträchtlichen Intervalles der Amplitude ungefähr proportional.

13. Durch die vorliegende Untersuchung sind die folgenden Resultate gewonnen worden:

Es wurden neue Gesichtspunkte für die Erkenntnis des Verlaufes und die Konstruktion von *statischen* Magnetisierungskurven gegeben.

Mit Hilfe der Braunschen Röhre wurden *dynamische*

Magnetisierungskurven aufgenommen und ihre typischen Gesetzmäßigkeiten erkannt.

Durch Betrachtung der im Eisen bei Änderung der Induktion auftretenden Wirbelströme wurde der Verlauf der dynamischen Kurven erklärt.

Es wurde eine Methode gegeben[1]), mittels welcher die dynamischen Magnetisierungskurven für beliebige gegebene Fälle $\mathfrak{H} = f(t)$ angenähert konstruiert werden können.

Durch die so ermöglichte Prüfung einer Reihe von häufig vorkommenden Fällen dynamischer Magnetisierung wurde ein Teil der sie betreffenden Beobachtungen früherer Autoren bestätigt und erklärt.

Die Wirkungsweise des Magnetdetektors wurde auf die Gesetze der dynamischen Magnetisierung zurückgeführt; die Bedingungen seiner Empfindlichkeit wurden damit der induktiven Beurteilung zugänglich gemacht.

Durch die Benutzung des Varleyschen Beobachtungsmaterials wurde gefunden, daß meine Resultate durch Extrapolation auf Frequenzen sich erweitern lassen, bei denen eine Beobachtung mit der Braunschen Röhre ausgeschlossen ist.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. H. Th. Simon an dieser Stelle für seine Unterstützung bei dieser Arbeit meinen Dank auszusprechen.

Göttingen, Physikalisches Institut der Universität, Abteilung für angewandte Elektrizitätslehre, März 1905.

1) Vgl. Original-Dissertation, Göttingen 1905.

(Eingegangen 2. August 1905).

3. *Zur Elektrodynamik bewegter Körper; von A. Einstein.*

Daß die Elektrodynamik Maxwells — wie dieselbe gegenwärtig aufgefaßt zu werden pflegt — in ihrer Anwendung auf bewegte Körper zu Asymmetrien führt, welche den Phänomenen nicht anzuhaften scheinen, ist bekannt. Man denke z. B. an die elektrodynamische Wechselwirkung zwischen einem Magneten und einem Leiter. Das beobachtbare Phänomen hängt hier nur ab von der Relativbewegung von Leiter und Magnet, während nach der üblichen Auffassung die beiden Fälle, daß der eine oder der andere dieser Körper der bewegte sei, streng voneinander zu trennen sind. Bewegt sich nämlich der Magnet und ruht der Leiter, so entsteht in der Umgebung des Magneten ein elektrisches Feld von gewissem Energiewerte, welches an den Orten, wo sich Teile des Leiters befinden, einen Strom erzeugt. Ruht aber der Magnet und bewegt sich der Leiter, so entsteht in der Umgebung des Magneten kein elektrisches Feld, dagegen im Leiter eine elektromotorische Kraft, welcher an sich keine Energie entspricht, die aber — Gleichheit der Relativbewegung bei den beiden ins Auge gefaßten Fällen vorausgesetzt — zu elektrischen Strömen von derselben Größe und demselben Verlaufe Veranlassung gibt, wie im ersten Falle die elektrischen Kräfte.

Beispiele ähnlicher Art, sowie die mißlungenen Versuche, eine Bewegung der Erde relativ zum „Lichtmedium" zu konstatieren, führen zu der Vermutung, daß dem Begriffe der absoluten Ruhe nicht nur in der Mechanik, sondern auch in der Elektrodynamik keine Eigenschaften der Erscheinungen entsprechen, sondern daß vielmehr für alle Koordinatensysteme, für welche die mechanischen Gleichungen gelten, auch die gleichen elektrodynamischen und optischen Gesetze gelten, wie dies für die Größen erster Ordnung bereits erwiesen ist. Wir wollen diese Vermutung (deren Inhalt im folgenden „Prinzip der Relativität" genannt werden wird) zur Voraussetzung erheben und außerdem die mit ihm nur scheinbar unverträgliche

Voraussetzung einführen, daß sich das Licht im leeren Raume stets mit einer bestimmten, vom Bewegungszustande des emittierenden Körpers unabhängigen Geschwindigkeit V fortpflanze. Diese beiden Voraussetzungen genügen, um zu einer einfachen und widerspruchsfreien Elektrodynamik bewegter Körper zu gelangen unter Zugrundelegung der Maxwellschen Theorie für ruhende Körper. Die Einführung eines „Lichtäthers" wird sich insofern als überflüssig erweisen, als nach der zu entwickelnden Auffassung weder ein mit besonderen Eigenschaften ausgestatteter „absolut ruhender Raum" eingeführt, noch einem Punkte des leeren Raumes, in welchem elektromagnetische Prozesse stattfinden, ein Geschwindigkeitsvektor zugeordnet wird.

Die zu entwickelnde Theorie stützt sich — wie jede andere Elektrodynamik — auf die Kinematik des starren Körpers, da die Aussagen einer jeden Theorie Beziehungen zwischen starren Körpern (Koordinatensystemen), Uhren und elektromagnetischen Prozessen betreffen. Die nicht genügende Berücksichtigung dieses Umstandes ist die Wurzel der Schwierigkeiten, mit denen die Elektrodynamik bewegter Körper gegenwärtig zu kämpfen hat.

I. Kinematischer Teil.

§ 1. Definition der Gleichzeitigkeit.

Es liege ein Koordinatensystem vor, in welchem die Newtonschen mechanischen Gleichungen gelten. Wir nennen dies Koordinatensystem zur sprachlichen Unterscheidung von später einzuführenden Koordinatensystemen und zur Präzisierung der Vorstellung das „ruhende System".

Ruht ein materieller Punkt relativ zu diesem Koordinatensystem, so kann seine Lage relativ zu letzterem durch starre Maßstäbe unter Benutzung der Methoden der euklidischen Geometrie bestimmt und in kartesischen Koordinaten ausgedrückt werden.

Wollen wir die *Bewegung* eines materiellen Punktes beschreiben, so geben wir die Werte seiner Koordinaten in Funktion der Zeit. Es ist nun wohl im Auge zu behalten, daß eine derartige mathematische Beschreibung erst dann einen physikalischen Sinn hat, wenn man sich vorher darüber klar geworden ist, was hier unter „Zeit" verstanden wird.

Wir haben zu berücksichtigen, daß alle unsere Urteile, in welchen die Zeit eine Rolle spielt, immer Urteile über *gleichzeitige Ereignisse* sind. Wenn ich z. B. sage: „Jener Zug kommt hier um 7 Uhr an," so heißt dies etwa: „Das Zeigen des kleinen Zeigers meiner Uhr auf 7 und das Ankommen des Zuges sind gleichzeitige Ereignisse." [1])

Es könnte scheinen, daß alle die Definition der „Zeit" betreffenden Schwierigkeiten dadurch überwunden werden könnten, daß ich an Stelle der „Zeit" die „Stellung des kleinen Zeigers meiner Uhr" setze. Eine solche Definition genügt in der Tat, wenn es sich darum handelt, eine Zeit zu definieren ausschließlich für den Ort, an welchem sich die Uhr eben befindet; die Definition genügt aber nicht mehr, sobald es sich darum handelt, an verschiedenen Orten stattfindende Ereignisreihen miteinander zeitlich zu verknüpfen, oder — was auf dasselbe hinausläuft — Ereignisse zeitlich zu werten, welche in von der Uhr entfernten Orten stattfinden.

Wir könnten uns allerdings damit begnügen, die Ereignisse dadurch zeitlich zu werten, daß ein samt der Uhr im Koordinatenursprung befindlicher Beobachter jedem von einem zu wertenden Ereignis Zeugnis gebenden, durch den leeren Raum zu ihm gelangenden Lichtzeichen die entsprechende Uhrzeigerstellung zuordnet. Eine solche Zuordnung bringt aber den Übelstand mit sich, daß sie vom Standpunkte des mit der Uhr versehenen Beobachters nicht unabhängig ist, wie wir durch die Erfahrung wissen. Zu einer weit praktischeren Festsetzung gelangen wir durch folgende Betrachtung.

Befindet sich im Punkte A des Raumes eine Uhr, so kann ein in A befindlicher Beobachter die Ereignisse in der unmittelbaren Umgebung von A zeitlich werten durch Aufsuchen der mit diesen Ereignissen gleichzeitigen Uhrzeigerstellungen. Befindet sich auch im Punkte B des Raumes eine Uhr — wir wollen hinzufügen, „eine Uhr von genau derselben Beschaffenheit wie die in A befindliche" — so ist auch eine zeitliche Wertung der Ereignisse in der unmittelbaren Umgebung von

1) Die Ungenauigkeit, welche in dem Begriffe der Gleichzeitigkeit zweier Ereignisse an (annähernd) demselben Orte steckt und gleichfalls durch eine Abstraktion überbrückt werden muß, soll hier nicht erörtert werden.

B durch einen in B befindlichen Beobachter möglich. Es ist aber ohne weitere Festsetzung nicht möglich, ein Ereignis in A mit einem Ereignis in B zeitlich zu vergleichen; wir haben bisher nur eine „A-Zeit" und eine „B-Zeit", aber keine für A und B gemeinsame „Zeit" definiert. Die letztere Zeit kann nun definiert werden, indem man *durch Definition* festsetzt, daß die „Zeit", welche das Licht braucht, um von A nach B zu gelangen, gleich ist der „Zeit", welche es braucht, um von B nach A zu gelangen. Es gehe nämlich ein Lichtstrahl zur „A-Zeit" t_A von A nach B ab, werde zur „B-Zeit" t_B in B gegen A zu reflektiert und gelange zur „A-Zeit" t'_A nach A zurück. Die beiden Uhren laufen definitionsgemäß synchron, wenn

$$t_B - t_A = t'_A - t_B.$$

Wir nehmen an, daß diese Definition des Synchronismus in widerspruchsfreier Weise möglich sei, und zwar für beliebig viele Punkte, daß also allgemein die Beziehungen gelten:

1. Wenn die Uhr in B synchron mit der Uhr in A läuft, so läuft die Uhr in A synchron mit der Uhr in B.

2. Wenn die Uhr in A sowohl mit der Uhr in B als auch mit der Uhr in C synchron läuft, so laufen auch die Uhren in B und C synchron relativ zueinander.

Wir haben so unter Zuhilfenahme gewisser (gedachter) physikalischer Erfahrungen festgelegt, was unter synchron laufenden, an verschiedenen Orten befindlichen, ruhenden Uhren zu verstehen ist und damit offenbar eine Definition von „gleichzeitig" und „Zeit" gewonnen. Die „Zeit" eines Ereignisses ist die mit dem Ereignis gleichzeitige Angabe einer am Orte des Ereignisses befindlichen, ruhenden Uhr, welche mit einer bestimmten, ruhenden Uhr, und zwar für alle Zeitbestimmungen mit der nämlichen Uhr, synchron läuft.

Wir setzen noch der Erfahrung gemäß fest, daß die Größe

$$\frac{2\overline{AB}}{t'_A - t_A} = V$$

eine universelle Konstante (die Lichtgeschwindigkeit im leeren Raume) sei.

Wesentlich ist, daß wir die Zeit mittels im ruhenden System

ruhender Uhren definiert haben; wir nennen die eben definierte Zeit wegen dieser Zugehörigkeit zum ruhenden System „die Zeit des ruhenden Systems".

§ 2. Über die Relativität von Längen und Zeiten.

Die folgenden Überlegungen stützen sich auf das Relativitätsprinzip und auf das Prinzip der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit, welche beiden Prinzipien wir folgendermaßen definieren.

1. Die Gesetze, nach denen sich die Zustände der physikalischen Systeme ändern, sind unabhängig davon, auf welches von zwei relativ zueinander in gleichförmiger Translationsbewegung befindlichen Koordinatensystemen diese Zustandsänderungen bezogen werden.

2. Jeder Lichtstrahl bewegt sich im „ruhenden" Koordinatensystem mit der bestimmten Geschwindigkeit V, unabhängig davon, ob dieser Lichtstrahl von einem ruhenden oder bewegten Körper emittiert ist. Hierbei ist

$$\text{Geschwindigkeit} = \frac{\text{Lichtweg}}{\text{Zeitdauer}},$$

wobei „Zeitdauer" im Sinne der Definition des § 1 aufzufassen ist.

Es sei ein ruhender starrer Stab gegeben; derselbe besitze, mit einem ebenfalls ruhenden Maßstabe gemessen, die Länge l. Wir denken uns nun die Stabachse in die X-Achse des ruhenden Koordinatensystems gelegt und dem Stabe hierauf eine gleichförmige Paralleltranslationsbewegung (Geschwindigkeit v) längs der X-Achse im Sinne der wachsenden x erteilt. Wir fragen nun nach der Länge des *bewegten* Stabes, welche wir uns durch folgende zwei Operationen ermittelt denken:

a) Der Beobachter bewegt sich samt dem vorher genannten Maßstabe mit dem auszumessenden Stabe und mißt direkt durch Anlegen des Maßstabes die Länge des Stabes, ebenso, wie wenn sich auszumessender Stab, Beobachter und Maßstab in Ruhe befänden.

b) Der Beobachter ermittelt mittels im ruhenden Systeme aufgestellter, gemäß § 1 synchroner, ruhender Uhren, in welchen Punkten des ruhenden Systems sich Anfang und Ende des auszumessenden Stabes zu einer bestimmten Zeit t befinden.

Die Entfernung dieser beiden Punkte, gemessen mit dem schon benutzten, in diesem Falle ruhenden Maßstabe ist ebenfalls eine Länge, welche man als „Länge des Stabes" bezeichnen kann.

Nach dem Relativitätsprinzip muß die bei der Operation a) zu findende Länge, welche wir „die Länge des Stabes im bewegten System" nennen wollen, gleich der Länge l des ruhenden Stabes sein.

Die bei der Operation b) zu findende Länge, welche wir „die Länge des (bewegten) Stabes im ruhenden System" nennen wollen, werden wir unter Zugrundelegung unserer beiden Prinzipien bestimmen und finden, daß sie von l verschieden ist.

Die allgemein gebrauchte Kinematik nimmt stillschweigend an, daß die durch die beiden erwähnten Operationen bestimmten Längen einander genau gleich seien, oder mit anderen Worten, daß ein bewegter starrer Körper in der Zeitepoche t in geometrischer Beziehung vollständig durch *denselben* Körper, wenn er in bestimmter Lage *ruht*, ersetzbar sei.

Wir denken uns ferner an den beiden Stabenden (A und B) Uhren angebracht, welche mit den Uhren des ruhenden Systems synchron sind, d. h. deren Angaben jeweilen der „Zeit des ruhenden Systems" an den Orten, an welchen sie sich gerade befinden, entsprechen; diese Uhren sind also „synchron im ruhenden System".

Wir denken uns ferner, daß sich bei jeder Uhr ein mit ihr bewegter Beobachter befinde, und daß diese Beobachter auf die beiden Uhren das im § 1 aufgestellte Kriterium für den synchronen Gang zweier Uhren anwenden. Zur Zeit[1]) t_A gehe ein Lichtstrahl von A aus, werde zur Zeit t_B in B reflektiert und gelange zur Zeit t'_A nach A zurück. Unter Berücksichtigung des Prinzipes von der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit finden wir:

$$t_B - t_A = \frac{r_{AB}}{V - v}$$

1) „Zeit" bedeutet hier „Zeit des ruhenden Systems" und zugleich „Zeigerstellung der bewegten Uhr, welche sich an dem Orte, von dem die Rede ist, befindet".

und

$$t'_A - t_B = \frac{r_{AB}}{V + v},$$

wobei r_{AB} die Länge des bewegten Stabes — im ruhenden System gemessen — bedeutet. Mit dem bewegten Stabe bewegte Beobachter würden also die beiden Uhren nicht synchron gehend finden, während im ruhenden System befindliche Beobachter die Uhren als synchron laufend erklären würden.

Wir sehen also, daß wir dem Begriffe der Gleichzeitigkeit keine *absolute* Bedeutung beimessen dürfen, sondern daß zwei Ereignisse, welche, von einem Koordinatensystem aus betrachtet, gleichzeitig sind, von einem relativ zu diesem System bewegten System aus betrachtet, nicht mehr als gleichzeitige Ereignisse aufzufassen sind.

§ 3. Theorie der Koordinaten- und Zeittransformation von dem ruhenden auf ein relativ zu diesem in gleichförmiger Translationsbewegung befindliches System.

Seien im „ruhenden" Raume zwei Koordinatensysteme, d. h. zwei Systeme von je drei von einem Punkte ausgehenden, aufeinander senkrechten starren materiellen Linien, gegeben. Die X-Achsen beider Systeme mögen zusammenfallen, ihre Y- und Z-Achsen bezüglich parallel sein. Jedem Systeme sei ein starrer Maßstab und eine Anzahl Uhren beigegeben, und es seien beide Maßstäbe sowie alle Uhren beider Systeme einander genau gleich.

Es werde nun dem Anfangspunkte des einen der beiden Systeme (k) eine (konstante) Geschwindigkeit v in Richtung der wachsenden x des anderen, ruhenden Systems (K) erteilt, welche sich auch den Koordinatenachsen, dem betreffenden Maßstabe sowie den Uhren mitteilen möge. Jeder Zeit t des ruhenden Systems K entspricht dann eine bestimmte Lage der Achsen des bewegten Systems und wir sind aus Symmetriegründen befugt anzunehmen, daß die Bewegung von k so beschaffen sein kann, daß die Achsen des bewegten Systems zur Zeit t (es ist mit „t" immer eine Zeit des ruhenden Systems bezeichnet) den Achsen des ruhenden Systems parallel seien.

Wir denken uns nun den Raum sowohl vom ruhenden System K aus mittels des ruhenden Maßstabes als auch vom

bewegten System k mittels des mit ihm bewegten Maßstabes ausgemessen und so die Koordinaten x, y, z bez. ξ, η, ζ ermittelt. Es werde ferner mittels der im ruhenden System befindlichen ruhenden Uhren durch Lichtsignale in der in § 1 angegebenen Weise die Zeit t des ruhenden Systems für alle Punkte des letzteren bestimmt, in denen sich Uhren befinden; ebenso werde die Zeit τ des bewegten Systems für alle Punkte des bewegten Systems, in welchen sich relativ zu letzterem ruhende Uhren befinden, bestimmt durch Anwendung der in § 1 genannten Methode der Lichtsignale zwischen den Punkten, in denen sich die letzteren Uhren befinden.

Zu jedem Wertsystem x, y, z, t, welches Ort und Zeit eines Ereignisses im ruhenden System vollkommen bestimmt, gehört ein jenes Ereignis relativ zum System k festlegendes Wertsystem ξ, η, ζ, τ, und es ist nun die Aufgabe zu lösen, das diese Größen verknüpfende Gleichungssystem zu finden.

Zunächst ist klar, daß die Gleichungen *linear* sein müssen wegen der Homogenitätseigenschaften, welche wir Raum und Zeit beilegen.

Setzen wir $x' = x - v\,t$, so ist klar, daß einem im System k ruhenden Punkte ein bestimmtes, von der Zeit unabhängiges Wertsystem x', y, z zukommt. Wir bestimmen zuerst τ als Funktion von x', y, z und t. Zu diesem Zwecke haben wir in Gleichungen auszudrücken, daß τ nichts anderes ist als der Inbegriff der Angaben von im System k ruhenden Uhren, welche nach der im § 1 gegebenen Regel synchron gemacht worden sind.

Vom Anfangspunkt des Systems k aus werde ein Lichtstrahl zur Zeit τ_0 längs der X-Achse nach x' gesandt und von dort zur Zeit τ_1 nach dem Koordinatenursprung reflektiert, wo er zur Zeit τ_2 anlange; so muß dann sein:

$$\tfrac{1}{2}(\tau_0 + \tau_2) = \tau_1$$

oder, indem man die Argumente der Funktion τ beifügt und das Prinzip der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit im ruhenden Systeme anwendet:

$$\tfrac{1}{2}\left[\tau\,(0,0,0,t) + \tau\left(0,0,0,\left\{t + \frac{x'}{V-v} + \frac{x'}{V+v}\right\}\right)\right]$$
$$= \tau\left(x',0,0,t + \frac{x'}{V-v}\right).$$

Hieraus folgt, wenn man x' unendlich klein wählt:

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{V-v}+\frac{1}{V+v}\right)\frac{\partial \tau}{\partial t}=\frac{\partial \tau}{\partial x'}+\frac{1}{V-v}\frac{\partial \tau}{\partial t},$$

oder

$$\frac{\partial \tau}{\partial x'}+\frac{v}{V^2-v^2}\frac{\partial \tau}{\partial t}=0.$$

Es ist zu bemerken, daß wir statt des Koordinatenursprunges jeden anderen Punkt als Ausgangspunkt des Lichtstrahles hätten wählen können und es gilt deshalb die eben erhaltene Gleichung für alle Werte von x', y, z.

Eine analoge Überlegung — auf die H- und Z-Achse angewandt — liefert, wenn man beachtet, daß sich das Licht längs dieser Achsen vom ruhenden System aus betrachtet stets mit der Geschwindigkeit $\sqrt{V^2-v^2}$ fortpflanzt:

$$\frac{\partial \tau}{\partial y}=0$$

$$\frac{\partial \tau}{\partial z}=0.$$

Aus diesen Gleichungen folgt, da τ eine *lineare* Funktion ist:

$$\tau=a\left(t-\frac{v}{V^2-v^2}x'\right),$$

wobei a eine vorläufig unbekannte Funktion $\varphi(v)$ ist und der Kürze halber angenommen ist, daß im Anfangspunkte von k für $\tau=0$ $t=0$ sei.

Mit Hilfe dieses Resultates ist es leicht, die Größen ξ, η, ζ zu ermitteln, indem man durch Gleichungen ausdrückt, daß sich das Licht (wie das Prinzip der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit in Verbindung mit dem Relativitätsprinzip verlangt) auch im bewegten System gemessen mit der Geschwindigkeit V fortpflanzt. Für einen zur Zeit $\tau=0$ in Richtung der wachsenden ξ ausgesandten Lichtstrahl gilt:

$$\xi=V\tau,$$

oder

$$\xi=aV\left(t-\frac{v}{V^2-v^2}x'\right).$$

Nun bewegt sich aber der Lichtstrahl relativ zum Anfangs-

punkt von k im ruhenden System gemessen mit der Geschwindigkeit $V-v$, so daß gilt:

$$\frac{x'}{V-v}=t.$$

Setzen wir diesen Wert von t in die Gleichung für ξ ein, so erhalten wir:

$$\xi=a\frac{V^2}{V^2-v^2}x'.$$

Auf analoge Weise finden wir durch Betrachtung von längs den beiden anderen Achsen bewegte Lichtstrahlen:

$$\eta=V\tau=aV\left(t-\frac{v}{V^2-v^2}x'\right),$$

wobei

$$\frac{y}{\sqrt{V^2-v^2}}=t;\quad x'=0;$$

also

$$\eta=a\frac{V}{\sqrt{V^2-v^2}}y$$

und

$$\zeta=a\frac{V}{\sqrt{V^2-v^2}}z.$$

Setzen wir für x' seinen Wert ein, so erhalten wir:

$$\tau=\varphi(v)\beta\left(t-\frac{v}{V^2}x\right),$$
$$\xi=\varphi(v)\beta(x-vt),$$
$$\eta=\varphi(v)y,$$
$$\zeta=\varphi(v)z,$$

wobei

$$\beta=\frac{1}{\sqrt{1-\left(\frac{v}{V}\right)^2}}$$

und φ eine vorläufig unbekannte Funktion von v ist. Macht man über die Anfangslage des bewegten Systems und über den Nullpunkt von τ keinerlei Voraussetzung, so ist auf den rechten Seiten dieser Gleichungen je eine additive Konstante zuzufügen.

Wir haben nun zu beweisen, daß jeder Lichtstrahl sich, im bewegten System gemessen, mit der Geschwindigkeit V fortpflanzt, falls dies, wie wir angenommen haben, im ruhenden

System der Fall ist; denn wir haben den Beweis dafür noch nicht geliefert, daß das Prinzip der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit mit dem Relativitätsprinzip vereinbar sei.

Zur Zeit $t = \tau = 0$ werde von dem zu dieser Zeit gemeinsamen Koordinatenursprung beider Systeme aus eine Kugelwelle ausgesandt, welche sich im System K mit der Geschwindigkeit V ausbreitet. Ist (x, y, z) ein eben von dieser Welle ergriffener Punkt, so ist also

$$x^2 + y^2 + z^2 = V^2 t^2 .$$

Diese Gleichung transformieren wir mit Hilfe unserer Transformationsgleichungen und erhalten nach einfacher Rechnung:

$$\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = V^2 \tau^2 .$$

Die betrachtete Welle ist also auch im bewegten System betrachtet eine Kugelwelle von der Ausbreitungsgeschwindigkeit V. Hiermit ist gezeigt, daß unsere beiden Grundprinzipien miteinander vereinbar sind.

In den entwickelten Transformationsgleichungen tritt noch eine unbekannte Funktion φ von v auf, welche wir nun bestimmen wollen.

Wir führen zu diesem Zwecke noch ein drittes Koordinatensystem K' ein, welches relativ zum System k derart in Paralleltranslationsbewegung parallel zur Ξ-Achse begriffen sei, daß sich dessen Koordinatenursprung mit der Geschwindigkeit $-v$ auf der Ξ-Achse bewege. Zur Zeit $t = 0$ mögen alle drei Koordinatenanfangspunkte zusammenfallen und es sei für $t = x = y = z = 0$ die Zeit t' des Systems K' gleich Null. Wir nennen x', y', z' die Koordinaten, im System K' gemessen, und erhalten durch zweimalige Anwendung unserer Transformationsgleichungen:

$$\begin{aligned}
t' &= \varphi(-v)\beta(-v)\left\{\tau + \tfrac{v}{V^2}\xi\right\} &&= \varphi(v)\varphi(-v)t, \\
x' &= \varphi(-v)\beta(-v)\{\xi + v\tau\} &&= \varphi(v)\varphi(-v)x, \\
y' &= \varphi(-v)\eta &&= \varphi(v)\varphi(-v)y, \\
z' &= \varphi(-v)\zeta &&= \varphi(v)\varphi(-v)z .
\end{aligned}$$

Da die Beziehungen zwischen x', y', z' und x, y, z die Zeit t nicht enthalten, so ruhen die Systeme K und K' gegeneinander,

und es ist klar, daß die Transformation von K auf K' die identische Transformation sein muß. Es ist also:

$$\varphi(v)\varphi(-v) = 1.$$

Wir fragen nun nach der Bedeutung von $\varphi(v)$. Wir fassen das Stück der H-Achse des Systems k ins Auge, das zwischen $\xi = 0$, $\eta = 0$, $\zeta = 0$ und $\xi = 0$, $\eta = l$, $\zeta = 0$ gelegen ist. Dieses Stück der H-Achse ist ein relativ zum System K mit der Geschwindigkeit v senkrecht zu seiner Achse bewegter Stab, dessen Enden in K die Koordinaten besitzen:

$$x_1 = v\,t, \quad y_1 = \frac{l}{\varphi(v)}, \quad z_1 = 0$$

und

$$x_2 = v\,t, \quad y_2 = 0, \qquad z_2 = 0.$$

Die Länge des Stabes, in K gemessen, ist also $l/\varphi(v)$; damit ist die Bedeutung der Funktion φ gegeben. Aus Symmetriegründen ist nun einleuchtend, daß die im ruhenden System gemessene Länge eines bestimmten Stabes, welcher senkrecht zu seiner Achse bewegt ist, nur von der Geschwindigkeit, nicht aber von der Richtung und dem Sinne der Bewegung abhängig sein kann. Es ändert sich also die im ruhenden System gemessene Länge des bewegten Stabes nicht, wenn v mit $-v$ vertauscht wird. Hieraus folgt:

$$\frac{l}{\varphi(v)} = \frac{l}{\varphi(-v)},$$

oder

$$\varphi(v) = \varphi(-v).$$

Aus dieser und der vorhin gefundenen Relation folgt, daß $\varphi(v) = 1$ sein muß, so daß die gefundenen Transformationsgleichungen übergehen in:

$$\tau = \beta\left(t - \frac{v}{V^2}x\right),$$
$$\xi = \beta(x - v\,t),$$
$$\eta = y,$$
$$\zeta = z,$$

wobei

$$\beta = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}},$$

§ 4. Physikalische Bedeutung der erhaltenen Gleichungen, bewegte starre Körper und bewegte Uhren betreffend.

Wir betrachten eine starre Kugel[1]) vom Radius R, welche relativ zum bewegten System k ruht, und deren Mittelpunkt im Koordinatenursprung von k liegt. Die Gleichung der Oberfläche dieser relativ zum System K mit der Geschwindigkeit v bewegten Kugel ist:

$$\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = R^2.$$

Die Gleichung dieser Oberfläche ist in x, y, z ausgedrückt zur Zeit $t = 0$:

$$\frac{x^2}{\left(\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}\right)^2} + y^2 + z^2 = R^2.$$

Ein starrer Körper, welcher in ruhendem Zustande ausgemessen die Gestalt einer Kugel hat, hat also in bewegtem Zustande — vom ruhenden System aus betrachtet — die Gestalt eines Rotationsellipsoides mit den Achsen

$$R\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2},\ R,\ R.$$

Während also die Y- und Z-Dimension der Kugel (also auch jedes starren Körpers von beliebiger Gestalt) durch die Bewegung nicht modifiziert erscheinen, erscheint die X-Dimension im Verhältnis $1 : \sqrt{1 - (v/V)^2}$ verkürzt, also um so stärker, je größer v ist. Für $v = V$ schrumpfen alle bewegten Objekte — vom „ruhenden" System aus betrachtet — in flächenhafte Gebilde zusammen. Für Überlichtgeschwindigkeiten werden unsere Überlegungen sinnlos; wir werden übrigens in den folgenden Betrachtungen finden, daß die Lichtgeschwindigkeit in unserer Theorie physikalisch die Rolle der unendlich großen Geschwindigkeiten spielt.

Es ist klar, daß die gleichen Resultate von im „ruhenden" System ruhenden Körpern gelten, welche von einem gleichförmig bewegten System aus betrachtet werden. —

Wir denken uns ferner eine der Uhren, welche relativ zum ruhenden System ruhend die Zeit t, relativ zum bewegten

1) Das heißt einen Körper, welcher ruhend untersucht Kugelgestalt besitzt.

System ruhend die Zeit τ anzugeben befähigt sind, im Koordinatenursprung von k gelegen und so gerichtet, daß sie die Zeit τ angibt. Wie schnell geht diese Uhr, vom ruhenden System aus betrachtet?

Zwischen die Größen x, t und τ, welche sich auf den Ort dieser Uhr beziehen, gelten offenbar die Gleichungen:

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{1-\left(\frac{v}{V}\right)^2}}\left(t - \frac{v}{V^2}x\right)$$

und

$$x = vt.$$

Es ist also

$$\tau = t\sqrt{1-\left(\frac{v}{V}\right)^2} = t - \left(1 - \sqrt{1-\left(\frac{v}{V}\right)^2}\right)t,$$

woraus folgt, daß die Angabe der Uhr (im ruhenden System betrachtet) pro Sekunde um $(1-\sqrt{1-(v/V)^2})$ Sek. oder — bis auf Größen vierter und höherer Ordnung um $\frac{1}{2}(v/V)^2$ Sek. zurückbleibt.

Hieraus ergibt sich folgende eigentümliche Konsequenz. Sind in den Punkten A und B von K ruhende, im ruhenden System betrachtet, synchron gehende Uhren vorhanden, und bewegt man die Uhr in A mit der Geschwindigkeit v auf der Verbindungslinie nach B, so gehen nach Ankunft dieser Uhr in B die beiden Uhren nicht mehr synchron, sondern die von A nach B bewegte Uhr geht gegenüber der von Anfang an in B befindlichen um $\frac{1}{2}tv^2/V^2$ Sek. (bis auf Größen vierter und höherer Ordnung) nach, wenn t die Zeit ist, welche die Uhr von A nach B braucht.

Man sieht sofort, daß dies Resultat auch dann noch gilt, wenn die Uhr in einer beliebigen polygonalen Linie sich von A nach B bewegt, und zwar auch dann, wenn die Punkte A und B zusammenfallen.

Nimmt man an, daß das für eine polygonale Linie bewiesene Resultat auch für eine stetig gekrümmte Kurve gelte, so erhält man den Satz: Befinden sich in A zwei synchron gehende Uhren und bewegt man die eine derselben auf einer geschlossenen Kurve mit konstanter Geschwindigkeit, bis sie wieder nach A zurückkommt, was t Sek. dauern möge, so geht die letztere Uhr bei ihrer Ankunft in A gegenüber der un-

bewegt gebliebenen um $\frac{1}{2} t (v/V)^2$ Sek. nach. Man schließt daraus, daß eine am Erdäquator befindliche Unruhuhr um einen sehr kleinen Betrag langsamer laufen muß als eine genau gleich beschaffene, sonst gleichen Bedingungen unterworfene, an einem Erdpole befindliche Uhr.

§ 5. Additionstheorem der Geschwindigkeiten.

In dem längs der X-Achse des Systems K mit der Geschwindigkeit v bewegten System k bewege sich ein Punkt gemäß den Gleichungen:

$$\xi = w_\xi \tau,$$

$$\eta = w_\eta \tau,$$

$$\zeta = 0,$$

wobei w_ξ und w_η Konstanten bedeuten.

Gesucht ist die Bewegung des Punktes relativ zum System K. Führt man in die Bewegungsgleichungen des Punktes mit Hilfe der in § 3 entwickelten Transformationsgleichungen die Größen x, y, z, t ein, so erhält man:

$$x = \frac{w_\xi + v}{1 + \frac{v w_\xi}{V^2}} t,$$

$$y = \frac{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}}{1 + \frac{v w_\xi}{V^2}} w_\eta t,$$

$$z = 0.$$

Das Gesetz vom Parallelogramm der Geschwindigkeiten gilt also nach unserer Theorie nur in erster Annäherung. Wir setzen:

$$U^2 = \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2,$$

$$w^2 = w_\xi^2 + w_\eta^2$$

und

$$\alpha = \operatorname{arctg} \frac{w_y}{w_x};$$

α ist dann als der Winkel zwischen den Geschwindigkeiten v und w anzusehen. Nach einfacher Rechnung ergibt sich:

$$U = \frac{\sqrt{(v^2 + w^2 + 2\,v\,w\cos\alpha) - \left(\frac{v\,w\sin\alpha}{V}\right)^2}}{1 + \frac{v\,w\cos\alpha}{V^2}}.$$

Es ist bemerkenswert, daß v und w in symmetrischer Weise in den Ausdruck für die resultierende Geschwindigkeit eingehen. Hat auch w die Richtung der X-Achse (Ξ-Achse), so erhalten wir:

$$U = \frac{v + w}{1 + \frac{v\,w}{V^2}}.$$

Aus dieser Gleichung folgt, daß aus der Zusammensetzung zweier Geschwindigkeiten, welche kleiner sind als V, stets eine Geschwindigkeit kleiner als V resultiert. Setzt man nämlich $v = V - \varkappa$, $w = V - \lambda$, wobei $\varkappa$ und λ positiv und kleiner als V seien, so ist:

$$U = V\,\frac{2\,V - \varkappa - \lambda}{2\,V - \varkappa - \lambda + \frac{\varkappa\lambda}{V}} < V.$$

Es folgt ferner, daß die Lichtgeschwindigkeit V durch Zusammensetzung mit einer „Unterlichtgeschwindigkeit" nicht geändert werden kann. Man erhält für diesen Fall:

$$U = \frac{V + w}{1 + \frac{w}{V}} = V.$$

Wir hätten die Formel für U für den Fall, daß v und w gleiche Richtung besitzen, auch durch Zusammensetzen zweier Transformationen gemäß § 3 erhalten können. Führen wir neben den in § 3 figurierenden Systemen K und k noch ein drittes, zu k in Parallelbewegung begriffenes Koordinatensystem k' ein, dessen Anfangspunkt sich auf der Ξ-Achse mit der Geschwindigkeit w bewegt, so erhalten wir zwischen den Größen x, y, z, t und den entsprechenden Größen von k' Gleichungen, welche sich von den in § 3 gefundenen nur dadurch unterscheiden, daß an Stelle von „v" die Größe

$$\frac{v + w}{1 + \frac{v\,w}{V^2}}$$

tritt; man sieht daraus, daß solche Paralleltransformationen — wie dies sein muß — eine Gruppe bilden.

Wir haben nun die für uns notwendigen Sätze der unseren zwei Prinzipien entsprechenden Kinematik hergeleitet und gehen dazu über, deren Anwendung in der Elektrodynamik zu zeigen.

II. Eektrodynamischer Teil.

§ 6. Transformation der Maxwell-Hertzschen Gleichungen für den leeren Raum. Über die Natur der bei Bewegung in einem Magnetfeld auftretenden elektromotorischen Kräfte.

Die Maxwell-Hertzschen Gleichungen für den leeren Raum mögen gültig sein für das ruhende System K, so daß gelten möge:

$$\frac{1}{V}\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial N}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial z}, \quad \frac{1}{V}\frac{\partial L}{\partial t} = \frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y},$$

$$\frac{1}{V}\frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{\partial L}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial x}, \quad \frac{1}{V}\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z},$$

$$\frac{1}{V}\frac{\partial Z}{\partial t} = \frac{\partial M}{\partial x} - \frac{\partial L}{\partial y}, \quad \frac{1}{V}\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x},$$

wobei (X, Y, Z) den Vektor der elektrischen, (L, M, N) den der magnetischen Kraft bedeutet.

Wenden wir auf diese Gleichungen die in § 3 entwickelte Transformation an, indem wir die elektromagnetischen Vorgänge auf das dort eingeführte, mit der Geschwindigkeit v bewegte Koordinatensystem beziehen, so erhalten wir die Gleichungen:

$$\frac{1}{V}\frac{\partial X}{\partial \tau} = \frac{\partial \beta\left(N - \frac{v}{V}Y\right)}{\partial \eta} - \frac{\partial \beta\left(M + \frac{v}{V}Z\right)}{\partial \zeta},$$

$$\frac{1}{V}\frac{\partial \beta\left(Y - \frac{v}{V}N\right)}{\partial \tau} = \frac{\partial L}{\partial \zeta} - \frac{\partial \beta\left(N - \frac{v}{V}Y\right)}{\partial \xi},$$

$$\frac{1}{V}\frac{\partial \beta\left(Z + \frac{v}{V}M\right)}{\partial \tau} = \frac{\partial \beta\left(M + \frac{v}{V}Z\right)}{\partial \xi} - \frac{\partial L}{\partial \eta},$$

$$\frac{1}{V}\frac{\partial L}{\partial \tau} = \frac{\partial \beta\left(Y - \frac{v}{V}N\right)}{\partial \zeta} - \frac{\partial \beta\left(Z + \frac{v}{V}M\right)}{\partial \eta},$$

$$\frac{1}{V}\frac{\partial\beta\left(M+\frac{v}{V}Z\right)}{\partial\tau}=\frac{\partial\beta\left(Z+\frac{v}{V}M\right)}{\partial\xi}-\frac{\partial X}{\partial\zeta},$$

$$\frac{1}{V}\frac{\partial\beta\left(N-\frac{v}{V}Y\right)}{\partial\tau}=\frac{\partial X}{\partial\eta}-\frac{\partial\beta\left(Y-\frac{v}{V}N\right)}{\partial\xi},$$

wobei

$$\beta=\frac{1}{\sqrt{1-\left(\frac{v}{V}\right)^2}}.$$

Das Relativitätsprinzip fordert nun, daß die Maxwell-Hertzschen Gleichungen für den leeren Raum auch im System k gelten, wenn sie im System K gelten, d. h. daß für die im bewegten System k durch ihre ponderomotorischen Wirkungen auf elektrische bez. magnetische Massen definierten Vektoren der elektrischen und magnetischen Kraft $((X', Y' Z')$ und $(L', M', N'))$ des bewegten Systems k die Gleichungen gelten:

$$\frac{1}{V}\frac{\partial X'}{\partial\tau}=\frac{\partial N'}{\partial\eta}-\frac{\partial M'}{\partial\zeta},\quad \frac{1}{V}\frac{\partial L'}{\partial\tau}=\frac{\partial Y'}{\partial\zeta}-\frac{\partial Z'}{\partial\eta},$$

$$\frac{1}{V}\frac{\partial Y'}{\partial\tau}=\frac{\partial L'}{\partial\zeta}-\frac{\partial N'}{\partial\xi},\quad \frac{1}{V}\frac{\partial M'}{\partial\tau}=\frac{\partial Z'}{\partial\xi}-\frac{\partial X'}{\partial\zeta},$$

$$\frac{1}{V}\frac{\partial Z'}{\partial\tau}=\frac{\partial M'}{\partial\xi}-\frac{\partial L'}{\partial\eta},\quad \frac{1}{V}\frac{\partial N'}{\partial\tau}=\frac{\partial X'}{\partial\eta}-\frac{\partial Y'}{\partial\xi}.$$

Offenbar müssen nun die beiden für das System k gefundenen Gleichungssysteme genau dasselbe ausdrücken, da beide Gleichungssysteme den Maxwell-Hertzschen Gleichungen für das System K äquivalent sind. Da die Gleichungen beider Systeme ferner bis auf die die Vektoren darstellenden Symbole übereinstimmen, so folgt, daß die in den Gleichungssystemen an entsprechenden Stellen auftretenden Funktionen bis auf einen für alle Funktionen des einen Gleichungssystems gemeinsamen, von ξ, η, ζ und τ unabhängigen, eventuell von v abhängigen Faktor $\psi(v)$ übereinstimmen müssen. Es gelten also die Beziehungen:

$$X'=\psi(v)X,\qquad L'=\psi(v)L,$$

$$Y'=\psi(v)\beta\left(Y-\frac{v}{V}N\right),\qquad M'=\psi(v)\beta\left(M+\frac{v}{V}Z\right),$$

$$Z'=\psi(v)\beta\left(Z+\frac{v}{V}M\right),\qquad N'=\psi(v)\beta\left(N-\frac{v}{V}Y\right).$$

Bildet man nun die Umkehrung dieses Gleichungssystems, erstens durch Auflösen der soeben erhaltenen Gleichungen, zweitens durch Anwendung der Gleichungen auf die inverse Transformation (von k auf K), welche durch die Geschwindigkeit $-v$ charakterisiert ist, so folgt, indem man berücksichtigt, daß die beiden so erhaltenen Gleichungssysteme identisch sein müssen:

$$\psi(v) \cdot \psi(-v) = 1 .$$

Ferner folgt aus Symmetriegründen[1])

$$\psi(v) = \psi(-v);$$

es ist also

$$\psi(v) = 1 ,$$

und unsere Gleichungen nehmen die Form an:

$$X' = X, \qquad L' = L,$$

$$Y' = \beta\left(Y - \frac{v}{V} N\right), \qquad M' = \beta\left(M + \frac{v}{V} Z\right),$$

$$Z' = \beta\left(Z + \frac{v}{V} M\right), \qquad N' = \beta\left(N - \frac{v}{V} Y\right).$$

Zur Interpretation dieser Gleichungen bemerken wir folgendes. Es liegt eine punktförmige Elektrizitätsmenge vor, welche im ruhenden System K gemessen von der Größe „eins" sei, d. h. im ruhenden System ruhend auf eine gleiche Elektrizitätsmenge im Abstand 1 cm die Kraft 1 Dyn ausübe. Nach dem Relativitätsprinzip ist diese elektrische Masse auch im bewegten System gemessen von der Größe „eins". Ruht diese Elektrizitätsmenge relativ zum ruhenden System, so ist definitionsgemäß der Vektor (X, Y, Z) gleich der auf sie wirkenden Kraft. Ruht die Elektrizitätsmenge gegenüber dem bewegten System (wenigstens in dem betreffenden Augenblick), so ist die auf sie wirkende, in dem bewegten System gemessene Kraft gleich dem Vektor (X', Y', Z'). Die ersten drei der obigen Gleichungen lassen sich mithin auf folgende zwei Weisen in Worte kleiden:

1. Ist ein punktförmiger elektrischer Einheitspol in einem elektromagnetischen Felde bewegt, so wirkt auf ihn außer der

1) Ist z. B. $X = Y = Z = L = M = 0$ und $N \neq 0$, so ist aus Symmetriegründen klar, daß bei Zeichenwechsel von v ohne Änderung des numerischen Wertes auch Y' sein Vorzeichen ändern muß, ohne seinen numerischen Wert zu ändern.

elektrischen Kraft eine „elektromotorische Kraft", welche unter Vernachlässigung von mit der zweiten und höheren Potenzen von v/V multiplizierten Gliedern gleich ist dem mit der Lichtgeschwindigkeit dividierten Vektorprodukt der Bewegungsgeschwindigkeit des Einheitspoles und der magnetischen Kraft. (Alte Ausdrucksweise.)

2. Ist ein punktförmiger elektrischer Einheitspol in einem elektromagnetischen Felde bewegt, so ist die auf ihn wirkende Kraft gleich der an dem Orte des Einheitspoles vorhandenen elektrischen Kraft, welche man durch Transformation des Feldes auf ein relativ zum elektrischen Einheitspol ruhendes Koordinatensystem erhält. (Neue Ausdrucksweise.)

Analoges gilt über die „magnetomotorischen Kräfte". Man sieht, daß in der entwickelten Theorie die elektromotorische Kraft nur die Rolle eines Hilfsbegriffes spielt, welcher seine Einführung dem Umstande verdankt, daß die elektrischen und magnetischen Kräfte keine von dem Bewegungszustande des Koordinatensystems unabhängige Existenz besitzen.

Es ist ferner klar, daß die in der Einleitung angeführte Asymmetrie bei der Betrachtung der durch Relativbewegung eines Magneten und eines Leiters erzeugten Ströme verschwindet. Auch werden die Fragen nach dem „Sitz" der elektrodynamischen elektromotorischen Kräfte (Unipolarmaschinen) gegenstandslos.

§ 7. Theorie des Doppelerschen Prinzips und der Aberration.

Im Systeme K befinde sich sehr ferne vom Koordinatenursprung eine Quelle elektrodynamischer Wellen, welche in einem den Koordinatenursprung enthaltenden Raumteil mit genügender Annäherung durch die Gleichungen dargestellt sei:

$$\begin{aligned} X &= X_0 \sin \Phi, & L &= L_0 \sin \Phi, \\ Y &= Y_0 \sin \Phi, & M &= M_0 \sin \Phi, \\ Z &= Z_0 \sin \Phi, & N &= N_0 \sin \Phi, \end{aligned} \qquad \Phi = \omega\left(t - \frac{ax+by+cz}{V}\right).$$

Hierbei sind (X_0, Y_0, Z_0) und (L_0, M_0, N_0) die Vektoren, welche die Amplitude des Wellenzuges bestimmen, a, b, c die Richtungskosinus der Wellennormalen.

Wir fragen nach der Beschaffenheit dieser Wellen, wenn dieselben von einem in dem bewegten System k ruhenden

Beobachter untersucht werden. — Durch Anwendung der in § 6 gefundenen Transformationsgleichungen für die elektrischen und magnetischen Kräfte und der in § 3 gefundenen Transformationsgleichungen für die Koordinaten und die Zeit erhalten wir unmittelbar:

$$X' = X_0 \sin \Phi', \qquad L' = L_0 \sin \Phi',$$

$$Y' = \beta\left(Y_0 - \frac{v}{V} N_0\right) \sin \Phi', \qquad M' = \beta\left(M_0 + \frac{v}{V} Z_0\right) \sin \Phi',$$

$$Z' = \beta\left(Z_0 + \frac{v}{V} M_0\right) \sin \Phi', \qquad N' = \beta\left(N_0 - \frac{v}{V} Y_0\right) \sin \Phi',$$

$$\Phi' = \omega'\left(\tau - \frac{a'\xi + b'\eta + c'\zeta}{V}\right),$$

wobei

$$\omega' = \omega\beta\left(1 - a\frac{v}{V}\right),$$

$$a' = \frac{a - \frac{v}{V}}{1 - a\frac{v}{V}},$$

$$b' = \frac{b}{\beta\left(1 - a\frac{v}{V}\right)},$$

$$c' = \frac{c}{\beta\left(1 - a\frac{v}{V}\right)}$$

gesetzt ist.

Aus der Gleichung für ω' folgt: Ist ein Beobachter relativ zu einer unendlich fernen Lichtquelle von der Frequenz ν mit der Geschwindigkeit v derart bewegt, daß die Verbindungslinie „Lichtquelle–Beobachter" mit der auf ein relativ zur Lichtquelle ruhendes Koordinatensystem bezogenen Geschwindigkeit des Beobachters den Winkel φ bildet, so ist die von dem Beobachter wahrgenommene Frequenz ν' des Lichtes durch die Gleichung gegeben:

$$\nu' = \nu \frac{1 - \cos\varphi \frac{v}{V}}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}}.$$

Dies ist das Doppelersche Prinzip für beliebige Geschwindig-

keiten. Für $\varphi = 0$ nimmt die Gleichung die übersichtliche Form an:

$$\nu' = \nu \sqrt{\frac{1 - \frac{v}{V}}{1 + \frac{v}{V}}}.$$

Man sieht, daß — im Gegensatz zu der üblichen Auffassung — für $v = -\infty$, $\nu = \infty$ ist.

Nennt man φ' den Winkel zwischen Wellennormale (Strahlrichtung) im bewegten System und der Verbindungslinie „Lichtquelle–Beobachter", so nimmt die Gleichung für a' die Form an:

$$\cos \varphi' = \frac{\cos \varphi - \frac{v}{V}}{1 - \frac{v}{V} \cos \varphi}.$$

Diese Gleichung drückt das Aberrationsgesetz in seiner allgemeinsten Form aus. Ist $\varphi = \pi/2$, so nimmt die Gleichung die einfache Gestalt an:

$$\cos \varphi' = -\frac{v}{V}.$$

Wir haben nun noch die Amplitude der Wellen, wie dieselbe im bewegten System erscheint, zu suchen. Nennt man A bez. A' die Amplitude der elektrischen oder magnetischen Kraft im ruhenden bez. im bewegten System gemessen, so erhält man:

$$A'^2 = A^2 \frac{\left(1 - \frac{v}{V} \cos \varphi\right)^2}{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2},$$

welche Gleichung für $\varphi = 0$ in die einfachere übergeht:

$$A'^2 = A^2 \frac{1 - \frac{v}{V}}{1 + \frac{v}{V}}.$$

Es folgt aus den entwickelten Gleichungen, daß für einen Beobachter, der sich mit der Geschwindigkeit V einer Lichtquelle näherte, diese Lichtquelle unendlich intensiv erscheinen müßte.

§ 8. **Transformation der Energie der Lichtstrahlen. Theorie des auf vollkommene Spiegel ausgeübten Strahlungsdruckes.**

Da $A^2/8\pi$ gleich der Lichtenergie pro Volumeneinheit ist, so haben wir nach dem Relativitätsprinzip $A'^2/8\pi$ als die Lichtenergie im bewegten System zu betrachten. Es wäre daher A'^2/A^2 das Verhältnis der „bewegt gemessenen" und „ruhend gemessenen" Energie eines bestimmten Lichtkomplexes, wenn das Volumen eines Lichtkomplexes in K gemessen und in k gemessen das gleiche wäre. Dies ist jedoch nicht der Fall. Sind a, b, c die Richtungskosinus der Wellennormalen des Lichtes im ruhenden System, so wandert durch die Oberflächenelemente der mit Lichtgeschwindigkeit bewegten Kugelfläche

$$(x - Vat)^2 + (y - Vbt)^2 + (z - Vct)^2 = R^2$$

keine Energie hindurch; wir können daher sagen, daß diese Fläche dauernd denselben Lichtkomplex umschließt. Wir fragen nach der Energiemenge, welche diese Fläche im System k betrachtet umschließt, d. h. nach der Energie des Lichtkomplexes relativ zum System k.

Die Kugelfläche ist — im bewegten System betrachtet — eine Ellipsoidfläche, welche zur Zeit $\tau = 0$ die Gleichung besitzt:

$$\left(\beta\xi - a\beta\frac{v}{V}\xi\right)^2 + \left(\eta - b\beta\frac{v}{V}\xi\right)^2 + \left(\zeta - c\beta\frac{v}{V}\xi\right)^2 = R^2.$$

Nennt man S das Volumen der Kugel, S' dasjenige dieses Ellipsoides, so ist, wie eine einfache Rechnung zeigt:

$$\frac{S'}{S} = \frac{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}}{1 - \frac{v}{V}\cos\varphi}.$$

Nennt man also E die im ruhenden System gemessene, E' die im bewegten System gemessene Lichtenergie, welche von der betrachteten Fläche umschlossen wird, so erhält man:

$$\frac{E'}{E} = \frac{\frac{A'^2}{8\pi}S'}{\frac{A^2}{8\pi}S} = \frac{1 - \frac{v}{V}\cos\varphi}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}},$$

welche Formel für $\varphi = 0$ in die einfachere übergeht:

$$\frac{E'}{E} = \sqrt{\frac{1 - \frac{v}{V}}{1 + \frac{v}{V}}}.$$

Es ist bemerkenswert, daß die Energie und die Frequenz eines Lichtkomplexes sich nach demselben Gesetze mit dem Bewegungszustande des Beobachters ändern.

Es sei nun die Koordinatenebene $\xi = 0$ eine vollkommen spiegelnde Fläche, an welcher die im letzten Paragraph betrachteten ebenen Wellen reflektiert werden. Wir fragen nach dem auf die spiegelnde Fläche ausgeübten Lichtdruck und nach der Richtung, Frequenz und Intensität des Lichtes nach der Reflexion.

Das einfallende Licht sei durch die Größen A, $\cos\varphi$, ν (auf das System K bezogen) definiert. Von k aus betrachtet sind die entsprechenden Größen:

$$A' = A \frac{1 - \frac{v}{V}\cos\varphi}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}},$$

$$\cos\varphi' = \frac{\cos\varphi - \frac{v}{V}}{1 - \frac{v}{V}\cos\varphi},$$

$$\nu' = \nu \frac{1 - \frac{v}{V}\cos\varphi}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}}.$$

Für das reflektierte Licht erhalten wir, wenn wir den Vorgang auf das System k beziehen:

$$A'' = A',$$

$$\cos\varphi'' = -\cos\varphi',$$

$$\nu'' = \nu'.$$

Endlich erhält man durch Rücktransformieren aufs ruhende System K für das reflektierte Licht:

$$A''' = A'' \frac{1 + \frac{v}{V}\cos\varphi''}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}} = A \frac{1 - 2\frac{v}{V}\cos\varphi + \left(\frac{v}{V}\right)^2}{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2},$$

$$\cos\varphi''' = \frac{\cos\varphi'' + \frac{v}{V}}{1 + \frac{v}{V}\cos\varphi''} = -\frac{\left(1 + \left(\frac{v}{V}\right)^2\right)\cos\varphi - 2\frac{v}{V}}{1 - 2\frac{v}{V}\cos\varphi + \left(\frac{v}{V}\right)^2},$$

$$\nu''' = \nu'' \frac{1 + \frac{v}{V}\cos\varphi''}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}} = \nu \frac{1 - 2\frac{v}{V}\cos\varphi + \left(\frac{v}{V}\right)^2}{\left(1 - \frac{v}{V}\right)^2}.$$

Die auf die Flächeneinheit des Spiegels pro Zeiteinheit auftreffende (im ruhenden System gemessene) Energie ist offenbar $A^2/8\pi\,(V\cos\varphi - v)$. Die von der Flächeneinheit des Spiegels in der Zeiteinheit sich entfernende Energie ist $A'''^2/8\pi\,(-V\cos\varphi''' + v)$. Die Differenz dieser beiden Ausdrücke ist nach dem Energieprinzip die vom Lichtdrucke in der Zeiteinheit geleistete Arbeit. Setzt man die letztere gleich dem Produkt $P.v$, wobei P der Lichtdruck ist, so erhält man:

$$P = 2\frac{A^2}{8\pi}\frac{\left(\cos\varphi - \frac{v}{V}\right)^2}{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}.$$

In erster Annäherung erhält man in Übereinstimmung mit der Erfahrung und mit anderen Theorien

$$P = 2\frac{A^2}{8\pi}\cos^2\varphi.$$

Nach der hier benutzten Methode können alle Probleme der Optik bewegter Körper gelöst werden. Das Wesentliche ist, daß die elektrische und magnetische Kraft des Lichtes, welches durch einen bewegten Körper beeinflußt wird, auf ein relativ zu dem Körper ruhendes Koordinatensystem transformiert werden. Dadurch wird jedes Problem der Optik bewegter Körper auf eine Reihe von Problemen der Optik ruhender Körper zurückgeführt.

§ 9. Transformation der Maxwell-Hertzschen Gleichungen mit Berücksichtigung der Konvektionsströme.

Wir gehen aus von den Gleichungen:

$$\frac{1}{V}\left\{u_x \varrho + \frac{\partial X}{\partial t}\right\} = \frac{\partial N}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial z}, \quad \frac{1}{V}\frac{\partial L}{\partial t} = \frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y},$$

$$\frac{1}{V}\left\{u_y \varrho + \frac{\partial Y}{\partial t}\right\} = \frac{\partial L}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial x}, \quad \frac{1}{V}\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z},$$

$$\frac{1}{V}\left\{u_z \varrho + \frac{\partial Z}{\partial t}\right\} = \frac{\partial M}{\partial x} - \frac{\partial L}{\partial y}, \quad \frac{1}{V}\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x},$$

wobei

$$\varrho = \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z}$$

die 4π-fache Dichte der Elektrizität und (u_x, u_y, u_z) den Geschwindigkeitsvektor der Elektrizität bedeutet. Denkt man sich die elektrischen Massen unveränderlich an kleine, starre Körper (Ionen, Elektronen) gebunden, so sind diese Gleichungen die elektromagnetische Grundlage der Lorentzschen Elektrodynamik und Optik bewegter Körper.

Transformiert man diese Gleichungen, welche im System K gelten mögen, mit Hilfe der Transformationsgleichungen von § 3 und § 6 auf das System k, so erhält man die Gleichungen:

$$\frac{1}{V}\left\{u_\xi \varrho' + \frac{\partial X'}{\partial \tau}\right\} = \frac{\partial N'}{\partial \eta} - \frac{\partial M'}{\partial \zeta}, \quad \frac{\partial L'}{\partial \tau} = \frac{\partial Y'}{\partial \zeta} - \frac{\partial Z'}{\partial \eta},$$

$$\frac{1}{V}\left\{u_\eta \varrho' + \frac{\partial Y'}{\partial \tau}\right\} = \frac{\partial L'}{\partial \zeta} - \frac{\partial N'}{\partial \xi}, \quad \frac{\partial M'}{\partial \tau} = \frac{\partial Z'}{\partial \xi} - \frac{\partial X'}{\partial \zeta},$$

$$\frac{1}{V}\left\{u_\zeta \varrho' + \frac{\partial Z'}{\partial \tau}\right\} = \frac{\partial M'}{\partial \xi} - \frac{\partial L'}{\partial \eta}, \quad \frac{\partial N'}{\partial \tau} = \frac{\partial X'}{\partial \eta} - \frac{\partial Y'}{\partial \xi},$$

wobei

$$\frac{u_x - v}{1 - \frac{u_x v}{V^2}} = u_\xi,$$

$$\frac{u_y}{\beta\left(1 - \frac{u_x v}{V^2}\right)} = u_\eta, \quad \varrho' = \frac{\partial X'}{\partial \xi} + \frac{\partial Y'}{\partial \eta} + \frac{\partial Z'}{\partial \zeta} = \beta\left(1 - \frac{v u_x}{V^2}\right)\varrho.$$

$$\frac{u_z}{\beta\left(1 - \frac{u_x v}{V^2}\right)} = u_\zeta.$$

Da — wie aus dem Additionstheorem der Geschwindigkeiten (§ 5) folgt — der Vektor (u_ξ, u_η, u_ζ) nichts anderes ist als die Geschwindigkeit der elektrischen Massen im System k gemessen, so ist damit gezeigt, daß unter Zugrundelegung unserer kinematischen Prinzipien die elektrodynamische Grundlage der Lorentzschen Theorie der Elektrodynamik bewegter Körper dem Relativitätsprinzip entspricht.

Es möge noch kurz bemerkt werden, daß aus den entwickelten Gleichungen leicht der folgende wichtige Satz gefolgert werden kann: Bewegt sich ein elektrisch geladener Körper beliebig im Raume und ändert sich hierbei seine Ladung nicht, von einem mit dem Körper bewegten Koordinatensystem aus betrachtet, so bleibt seine Ladung auch — von dem „ruhenden" System K aus betrachtet — konstant.

§ 10. Dynamik des (langsam beschleunigten) Elektrons.

In einem elektromagnetischen Felde bewege sich ein punktförmiges, mit einer elektrischen Ladung ε versehenes Teilchen (im folgenden „Elektron" genannt), über dessen Bewegungsgesetz wir nur folgendes annehmen:

Ruht das Elektron in einer bestimmten Epoche, so erfolgt in dem nächsten Zeitteilchen die Bewegung des Elektrons nach den Gleichungen

$$\mu \frac{d^2x}{dt^2} = \varepsilon X$$

$$\mu \frac{d^2y}{dt^2} = \varepsilon Y$$

$$\mu \frac{d^2z}{dt^2} = \varepsilon Z,$$

wobei x, y, z die Koordinaten des Elektrons, μ die Masse des Elektrons bedeutet, sofern dasselbe langsam bewegt ist.

Es besitze nun zweitens das Elektron in einer gewissen Zeitepoche die Geschwindigkeit v. Wir suchen das Gesetz, nach welchem sich das Elektron im unmittelbar darauf folgenden Zeitteilchen bewegt.

Ohne die Allgemeinheit der Betrachtung zu beeinflussen, können und wollen wir annehmen, daß das Elektron in dem Momente, wo wir es ins Auge fassen, sich im Koordinaten-

sprung befinde und sich längs der X-Achse des Systems K mit der Geschwindigkeit v bewege. Es ist dann einleuchtend, daß das Elektron im genannten Momente ($t = 0$) relativ zu einem längs der X-Achse mit der konstanten Geschwindigkeit v parallelbewegten Koordinatensystem k ruht.

Aus der oben gemachten Voraussetzung in Verbindung mit dem Relativitätsprinzip ist klar, daß sich das Elektron in der unmittelbar folgenden Zeit (für kleine Werte von t) vom System k aus betrachtet nach den Gleichungen bewegt:

$$\mu \frac{d^2\xi}{d\tau^2} = \varepsilon X',$$

$$\mu \frac{d^2\eta}{d\tau^2} = \varepsilon Y',$$

$$\mu \frac{d^2\zeta}{d\tau^2} = \varepsilon Z',$$

wobei die Zeichen ξ, η, ζ, τ, X', Y', Z' sich auf das System k beziehen. Setzen wir noch fest, daß für $t = x = y = z = 0$ $\tau = \xi = \eta = \zeta = 0$ sein soll, so gelten die Transformationsgleichungen der §§ 3 und 6, so daß gilt:

$$\tau = \beta\left(t - \frac{v}{V^2}x\right),$$

$$\xi = \beta(x - vt), \qquad X' = X,$$

$$\eta = y, \qquad Y' = \beta\left(Y - \frac{v}{V}N\right),$$

$$\zeta = z, \qquad Z' = \beta\left(Z + \frac{v}{V}M\right).$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen transformieren wir die obigen Bewegungsgleichungen vom System k auf das System K und erhalten:

$$\text{(A)} \qquad \begin{cases} \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{\varepsilon}{\mu}\frac{1}{\beta^3}X, \\ \frac{d^2y}{dt^2} = \frac{\varepsilon}{\mu}\frac{1}{\beta}\left(Y - \frac{v}{V}N\right), \\ \frac{d^2z}{dt^2} = \frac{\varepsilon}{\mu}\frac{1}{\beta}\left(Z + \frac{v}{V}M\right). \end{cases}$$

Wir fragen nun in Anlehnung an die übliche Betrachtungsweise nach der „longitudinalen“ und „transversalen“ Masse

des bewegten Elektrons. Wir schreiben die Gleichungen (A) in der Form

$$\mu\beta^3\frac{d^2x}{dt^2} = \varepsilon X = \varepsilon X',$$

$$\mu\beta^2\frac{d^2y}{dt^2} = \varepsilon\beta\left(Y - \frac{v}{V}N\right) = \varepsilon Y',$$

$$\mu\beta^2\frac{d^2z}{dt^2} = \varepsilon\beta\left(Z + \frac{v}{V}M\right) = \varepsilon Z'$$

und bemerken zunächst, daß $\varepsilon X'$, $\varepsilon Y'$, $\varepsilon Z'$ die Komponenten der auf das Elektron wirkenden ponderomotorischen Kraft sind, und zwar in einem in diesem Moment mit dem Elektron mit gleicher Geschwindigkeit wie dieses bewegten System betrachtet. (Diese Kraft könnte beispielsweise mit einer im letzten System ruhenden Federwage gemessen werden.) Wenn wir nun diese Kraft schlechtweg „die auf das Elektron wirkende Kraft" nennen und die Gleichung

$$\text{Massenzahl} \times \text{Beschleunigungszahl} = \text{Kraftzahl}$$

aufrechterhalten, und wenn wir ferner festsetzen, daß die Beschleunigungen im ruhenden System K gemessen werden sollen, so erhalten wir aus obigen Gleichungen:

$$\text{Longitudinale Masse} = \frac{\mu}{\left(\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}\right)^3},$$

$$\text{Transversale Masse} = \frac{\mu}{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}.$$

Natürlich würde man bei anderer Definition der Kraft und der Beschleunigung andere Zahlen für die Massen erhalten; man ersieht daraus, daß man bei der Vergleichung verschiedener Theorien der Bewegung des Elektrons sehr vorsichtig verfahren muß.

Wir bemerken, daß diese Resultate über die Masse auch für die ponderabeln materiellen Punkte gilt; denn ein ponderabler materieller Punkt kann durch Zufügen einer *beliebig kleinen* elektrischen Ladung zu einem Elektron (in unserem Sinne) gemacht werden.

Wir bestimmen die kinetische Energie des Elektrons. Bewegt sich ein Elektron vom Koordinatenursprung des Systems K aus mit der Anfangsgeschwindigkeit 0 beständig auf der

X-Achse unter der Wirkung einer elektrostatischen Kraft X, so ist klar, daß die dem elektrostatischen Felde entzogene Energie den Wert $\int \varepsilon X dx$ hat. Da das Elektron langsam beschleunigt sein soll und infolgedessen keine Energie in Form von Strahlung abgeben möge, so muß die dem elektrostatischen Felde entzogene Energie gleich der Bewegungsenergie W des Elektrons gesetzt werden. Man erhält daher, indem man beachtet, daß während des ganzen betrachteten Bewegungsvorganges die erste der Gleichungen (A) gilt:

$$W = \int \varepsilon X dx = \int_0^v \beta^3 v dv = \mu V^2 \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}} - 1 \right\}.$$

W wird also für $v = V$ unendlich groß. Überlichtgeschwindigkeiten haben — wie bei unseren früheren Resultaten — keine Existenzmöglichkeit.

Auch dieser Ausdruck für die kinetische Energie muß dem oben angeführten Argument zufolge ebenso für ponderable Massen gelten.

Wir wollen nun die aus dem Gleichungssystem (A) resultierenden, dem Experimente zugänglichen Eigenschaften der Bewegung des Elektrons aufzählen.

1. Aus der zweiten Gleichung des Systems (A) folgt, daß eine elektrische Kraft Y und eine magnetische Kraft N dann gleich stark ablenkend wirken auf ein mit der Geschwindigkeit v bewegtes Elektron, wenn $Y = N . v/V$. Man ersieht also, daß die Ermittelung der Geschwindigkeit des Elektrons aus dem Verhältnis der magnetischen Ablenkbarkeit A_m und der elektrischen Ablenkbarkeit A_e nach unserer Theorie für beliebige Geschwindigkeiten möglich ist durch Anwendung des Gesetzes:

$$\frac{A_m}{A_e} = \frac{v}{V}.$$

Diese Beziehung ist der Prüfung durch das Experiment zugänglich, da die Geschwindigkeit des Elektrons auch direkt, z. B. mittels rasch oszillierender elektrischer und magnetischer Felder, gemessen werden kann.

2. Aus der Ableitung für die kinetische Energie des Elektrons folgt, daß zwischen der durchlaufenen Potential-

differenz und der erlangten Geschwindigkeit v des Elektrons die Beziehung gelten muß:

$$P = \int X dx = \frac{\mu}{\varepsilon} V^2 \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}} - 1 \right\}.$$

3. Wir berechnen den Krümmungsradius R der Bahn, wenn eine senkrecht zur Geschwindigkeit des Elektrons wirkende magnetische Kraft N (als einzige ablenkende Kraft) vorhanden ist. Aus der zweiten der Gleichungen (A) erhalten wir:

$$-\frac{d^2 y}{dt^2} = \frac{v^2}{R} = \frac{\varepsilon}{\mu} \frac{v}{V} N \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}$$

oder

$$R = V^2 \frac{\mu}{\varepsilon} \cdot \frac{\frac{v}{V}}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}} \cdot \frac{1}{N}.$$

Diese drei Beziehungen sind ein vollständiger Ausdruck für die Gesetze, nach denen sich gemäß vorliegender Theorie das Elektron bewegen muß.

Zum Schlusse bemerke ich, daß mir beim Arbeiten an dem hier behandelten Probleme mein Freund und Kollege M. Besso treu zur Seite stand und daß ich demselben manche wertvolle Anregung verdanke.

Bern, Juni 1905.

(Eingegangen 30. Juni 1905.)

4. *Über eine an dünnen Isolatorschichten beobachtete Erscheinung;* *von H. Greinacher und K. Herrmann.*

§ 1. Macht man das Gas zwischen zwei Metallen leitend, so verhalten sich dieselben wie die Pole eines galvanischen Elementes, indem sie wie diese eine bestimmte Potentialdifferenz aufweisen. Es ist bereits gezeigt worden[1]), daß diese der Hauptsache nach durch die auf den Metallen befindlichen wäßrigen Schichten zustande kommt, und daß das leitende Gas im wesentlichen nur die Potentiale dieser Schichten ausgleicht. Da somit in der Gaszelle wie im galvanischen Element dieselben elektromotorischen Kräfte wirken, so war zu erwarten, daß beide in derselben Weise polarisierbar sind. Für eine durch Radiumbestrahlung hergestellte Zelle ist dies auch bereits von W. Gaede[2]) nachgewiesen worden. Dasselbe ergab sich für Zellen, deren einer Pol eine mit Radiotellur belegte Platte, deren anderer Pol irgend ein Metall war. Die Polarisationserscheinung war hingegen nur schwach ausgeprägt, wie folgende Messungen zeigen.

Es wurde die Potentialdifferenz einer mit Radiotellur belegten Silberplatte gegen eine Magnesiumplatte gemessen, dann wurde erstere einer Nickelplatte gegenübergestellt. Nachdem an die beiden Platten während 5 Min. eine Potentialdifferenz von ca. 110 Volt (städtische Zentrale) angelegt worden war, wurde die Silberplatte wieder gegenüber der Magnesiumscheibe gemessen. Der Unterschied gegen den früheren Wert ergab dann die Polarisation an der Silberplatte. Je nachdem diese beim Polarisieren Anode oder Kathode gewesen war, ergab sich für Mg/Ag′ (Ag′ = mit Radiotellur belegtes Silber)

1) H. Greinacher, Dissertation, Berlin 1904. Ann. d. Phys. 16. p. 708. 1905.

2) W. Gaede, Ann. d. Phys. 14. p. 641. 1904.

Ag'-Anode	Volt	Ag'-Kathode	Volt
Anfänglich . . .	0,94	Anfänglich . . .	1,02
Nach 5 Min. Polar.	1,03	Nach 5 Min. Polar.	0,96
Nach 30 Min. Kurzschließen d. Zelle	1,01	Nach 15 Min. Kurzschließen d. Zelle	0,99

In ähnlicher Weise wurde für eine Zelle Mg/Cu', an welche direkt während 15 Min. die Zentrale (Mg-Kathode) angelegt war, gefunden

	Mg/Cu' Volt
Anfänglich	1,30
Nach dem Polarisieren	1,38
Nach 15 Min. Kurzschließen . . .	1,33

Wie die Zahlen zeigen, ist eine geringe Polarisation sowohl im einen als im anderen Sinne vorhanden. Auch die Flüssigkeitsoberflächen scheinen im selben Maße polarisierbar zu sein, wie dies wenigstens an verdünnter Schwefelsäure nachgewiesen wurde.

§ 2. Es ist gezeigt worden, daß mit der Entfernung der Wasserhaut von den Metallplatten auch die elektromotorische Kraft der Gaszelle verschwindet. Danach war zu erwarten, daß auch die Polarisationsfähigkeit verschwinden würde. Die Entfernung der Wasserhaut wurde nach früherem [1]) auf folgende Weise ausgeführt: Zwei Metallblechstreifen, wovon der eine einseitig mit Radiotellur belegt war, wurden in eine Glasröhre eingeschmolzen, so daß sie sich in ca. 2 mm Abstand gegenüberstanden. Das Glasgefäß wurde, nachdem in eine Erweiterung etwas P_2O_5 gebracht war, abgeschmolzen. Darauf erhitzte man die Röhre $^1/_2$—$1^1/_2$ Stunden auf 140—170°. Während zwar nach dieser Behandlung der Voltaeffekt zumeist verschwunden war, zeigte sich dagegen, daß nach Durchschicken eines polarisierenden Stromes die beiden Metallstreifen beträchtliche Potentialdifferenzen aufwiesen, bei genügend langer Dauer des Stromes bis zu 60 Volt. In diesem Falle konnte von einer Polarisation im üblichen Sinne keine Rede mehr sein. Es zeigte sich auch, daß diese Spannung nicht von einer Ladung der Glaswand herrührte, da sie nach längerer

1) H. Greinacher, l. c. p. 30 bez. p. 724.

Dauer des Stromes durch Kurzschließen nur langsam verschwand.

§ 3. Was zunächst die quantitativen Verhältnisse dieser Erscheinung betrifft, die allgemein ohne Rücksicht auf irgendwelche Vorstellung über den Vorgang mit „Aufladung" bezeichnet werde, so ergab sich, daß sie von der Stromstärke (Potentialdifferenz) und der Stromdauer abhängig ist. Mit letzterer wächst die Aufladespannung zunächst proportional, dann immer langsamer, um schließlich einem Endwerte zuzustreben. Diese Endspannung war dieselbe, wenn die Aufladung wiederholt wurde und war außerdem unabhängig von der Stromrichtung. Auch konnte ein unterschiedliches Verhalten der benutzten Metalle bezüglich der Aufladung nicht bemerkt werden. Die Endspannungen der Zellen unter sich schwankten jedoch zwischen ca. 10 und 60 Volt. In welcher Weise die Aufladespannung mit der Stromdauer zunimmt, sei im folgenden graphisch wiedergegeben (Fig. 1). Die Messung der Potentialdifferenzen erfolgte mit einem Dolezalekschen Elektrometer[1]) in zumeist idiostatischer Schaltung, unter Verwendung einer bereits früher beschriebenen Nullmethode.[2]) Die angegebenen Kurven Ia und Ib beziehen sich auf eine Zelle (Zn, Cu'), die durch einstündiges Erhitzen auf ca. 160° von Wasser befreit war.

Es zeigt sich für 220 Volt keine wesentlich höhere Endspannung, da schon unter 110 Volt der Sättigungsstrom erreicht war. Aus demselben Grunde ergab sich die Aufladungsstromstärke am Anfang und am Ende der Aufladung gleich groß, indem schon bei $(110 - a)$ Volt, wenn mit a die Endspannung bezeichnet werde, der Sättigungsstrom vorhanden war. Dies war nicht der Fall bei kleinerer Potentialdifferenz. So ergab sich für eine in der angegebenen Weise behandelte Zelle (Zn, Cu'), wenn an Zn + 10,4 Volt angelegt wurde (Cu' geerdet), die Stromstärke anfänglich zu $0{,}16 \cdot 10^{-9}$ Amp.,

1) Das Instrument war derart justiert, daß bei Erdung der Quadranten eine Änderung der Nadelspannung von 0 auf ca. 100 Volt keinen Ausschlag hervorrief. Dies gelang, nachdem die grobe nach Augenmaß vorgenommene Justierung erreicht war, in rascher Zeit sehr vollkommen durch bloßes Verschrauben der hinteren Stellschraube.

2) H. Greinacher, l. c. p. 7 bez. p. 709.

nach 19 stündiger Aufladung betrug die Endspannung 8,2 Volt und die Stromstärke war, da bloß noch 10,4 — 8,2 = 2,2 Volt wirkte, auf $0{,}06.10^{-9}$ Amp. gesunken. Die Stromstärke war elektrometrisch nach einer früher beschriebenen Nullmethode bestimmt.[1]) Wurde die Zelle nach der Aufladung kurzgeschlossen oder isoliert gelassen, so nahm die Spannung wieder ab, im ersten Fall rascher wie im zweiten. In welcher Weise die Abnahme nach Kurzschließen verlief, ist aus der

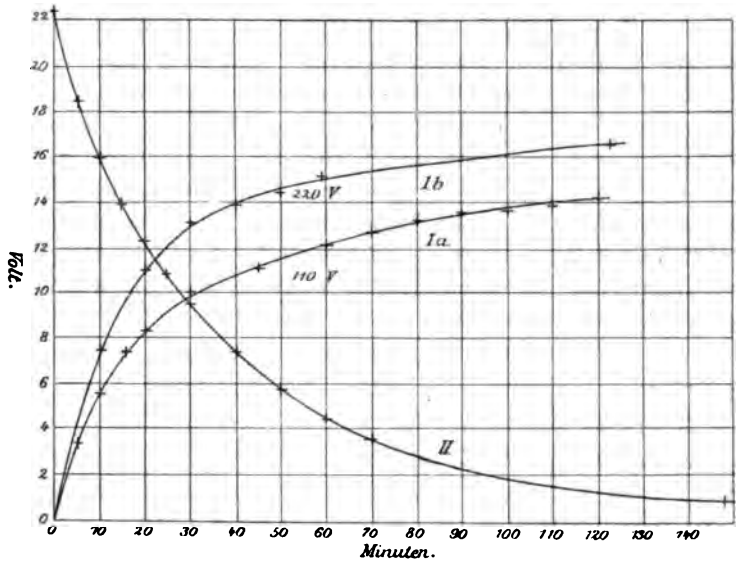


Fig. 1.

Kurve II zu ersehen. Demnach betrug für eine Zelle (Zn, Ag') die Spannung nach $^1/_2$ stündigem Kurzschließen beinahe noch die Hälfte. Die Zelle lieferte daher während einer erheblichen Zeitdauer Strom von der Größenordnung des Aufladestromes. Daß die abgegebene Elektrizitätsmenge relativ nicht unbedeutend war, wurde durch Aufladung einer mit der Zelle verbundenen Kapazität nachgewiesen. Es wurde nach Erreichung der Endspannung ein Pol der Zelle geerdet, der andere mit einer Kapazität verbunden. Einige diesbezügliche Messungen seien hier angeführt.

1) H. Greinacher, l. c. p. 15 bez. p. 714.

	Aufladespannung der Zelle Volt	Aufladung der Kapazität Volt	Kapazität Mikrofarad	Zeit Min.	Mittlere Entladungsstromstärke Amp.
Zn/Cu′	ca. 10	2,18	0,1	40,5	$0{,}9 \cdot 10^{-10}$
	ca. 20	6,23	0,1	60	1,7 „
	—	0,84	1,0	86	1,6 „
Zn/Ag′	48	2,31	0,1	44	0,9 „

Die Zahlen zeigen, daß der Zelle erhebliche Elektrizitätsmengen entnommen werden konnten. Während aber zu der durch Kurzschließen oder durch entgegengesetzte Aufladung bewirkten Entladung der Zelle eine erhebliche Zeit nötig ist (selbst in letzterem Falle ergab sich bei einem Versuche die Spannung Null erst nach ca. $^1/_2$ Stunde), so verschwindet die Aufladespannung beinahe augenblicklich, wenn die Glasröhre geöffnet und Zimmerluft eingeführt wird. An Stelle derselben erscheint dann die ursprüngliche elektromotorische Kraft der Zelle wieder.

§ 4. Auch wenn die Glasröhre mit Wasserstoff oder Kohlendioxyd gefüllt war, zeigte sich eine Aufladung. Um die Resultate vergleichen zu können, wurde dieselbe Glasröhre, in welche eine Zelle (Zn, Ag′) eingeschmolzen war, der Reihe nach mit Luft, Wasserstoff und Kohlendioxyd untersucht. Vor Neufüllen mit einem der Gase wurde die Röhre zunächst mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt und frisches P_2O_5 eingebracht. Es ergaben sich folgende Endwerte für die Aufladung:

	Behandlung	Zn/Ag′ in Volt: vor dem Erhitzen	Zn/Ag′ in Volt: vor dem Aufladen	Zn/Ag′ in Volt: am Ende d. Aufladg.	Stromstärke Amp.	Dauer der Aufladung Stdn.
Luft	2 Std. 160°	−0,57	−0,05	+15,8	$0{,}17 \cdot 10^{-9}$	$18^1/_2$
Wasserstoff .	$1^1/_2$ „ 160°	−0,64	0,00	+ 6,1	0,03 „	$21^1/_2$
Kohlendioxyd	1 „ 160°	−0,52	0,00	ca. −30	0,19 „	$15^1/_2$

Die Zahlen bestätigen zunächst die früher gefundenen Ergebnisse, daß der Voltaeffekt nach dem Erhitzen ver-

schwindet. Die Werte für die elektromotorische Kraft der Zelle nach dem Erhitzen sind nach längerem Kurzschließen derselben gefunden. Ferner zeigt sich, daß eine Aufladung der getrockneten Zelle auch für H_2 und CO_2 stattfindet. Verhältnismäßig klein ist sie für H_2, was mit der geringen Stromintensität von $0{,}03.10^{-9}$ Amp. übereinstimmt.

Es wurde der Versuch auch in der Weise variiert, daß an Stelle des P_2O_5 Chlorcalcium als Trockenmittel genommen wurde. Die Röhre, enthaltend eine Zelle (Zn, Ag'), wurde eine Stunde lang auf ca. 170° erhitzt. Die Glaswand zeigte sich nachher bläulich angelaufen, auch waren feine Tröpfchen, wahrscheinlich von Chlorcalciumlösung bemerkbar. Es ergab sich zunächst, daß nach längerem Kurzschließen die Spannung Zn/Ag' merklich Null geworden war. Doch dauerte dies länger wie bei Verwendung von P_2O_5. Sodann wurde durch Anlegung der Zentralenspannung (ca. — 110 Volt an Ag') die Zelle aufgeladen ($0{,}13.10^{-9}$ Amp.). Es ergab sich

Zn/Ag' Volt	Stromdauer Stunden
+ 3,3	$5\,^1/_4$
+ 4,5	23

Demnach ist auch bei Verwendung von $CaCl_2$ eine Aufladung vorhanden, wenn auch in geringerem Maße wie bei den mit P_2O_5 ausgeführten Versuchen.

§ 5. Es ergab sich nun die Frage, ob die Aufladung nur an einer der Platten, oder an beiden zugleich stattfindet. Um dies zu prüfen, wurde die Tatsache benutzt, daß eine Aufladung nicht eintrat, im Fall die eine Elektrode auf —110 Volt gebracht wurde, während die andere isoliert war, wenn also kein Strom durch die Zelle ging. Aus dem gleichen Grunde lud sich eine Zelle nicht mehr weiter auf, wenn der Aufladestrom dadurch unterbrochen wurde, daß man den geerdeten Pol isolierte, vielmehr nahm die Aufladespannung in gleicher Weise wieder ab, wie wenn man beide Pole isoliert hätte. Man konnte daher die Metalle einzeln auf ihre Aufladung prüfen, indem man eine dritte Elektrode als Sonde einführte. Die Stellung der Metallblechstreifen war, wie Fig. 2 im Schnitt zeigt, derart, daß je zwei der Elektroden zum Auf-

laden und die dritte dann als Sonde benutzt werden konnten. Die Richtigkeit der Messungen wurde dadurch geprüft, daß man die eine der drei Potentialdifferenzen sowohl direkt bestimmte, als aus den beiden anderen berechnete. Als Elektroden kamen Zink- bez. Platinblechstreifen zur Verwendung. Die Zellen wurden in der früheren Weise von Wasser befreit, ferner wurden vor Beginn einer jeden Aufladung alle drei Elektroden längere Zeit geerdet. Es zeigte sich dabei, daß auch Platin nach längerem Kurzschließen keine merkliche Spannung mehr aufwies. Wenn man das Potential der Sonde gleich Null setzt, so ergeben sich folgende Werte für die Aufladung:

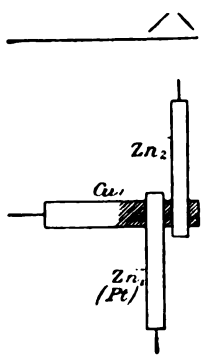


Fig. 2.

Behandlung	Sonde	M_1: −110 V. M_2: 0 „	Einzelspannung Volt	Gesamtspannung Volt ber.	Gesamtspannung Volt beob.	Stromstärke Amp.	Stromdauer Stdn.
1 Std. 160°	Zn_2	Cu′ / Zn_1	− 3,8 / +16,8	20,1	20,6	$0{,}6.10^{-9}$	$18\frac{1}{2}$
	Zn_2	Zn_1 / Cu′	−15,3 / + 7,8	23,1	24,1	„	$6\frac{1}{2}$
	Cu′	Zn_1 / Zn_2	− 6,4 / + 1,6	8,0	10,3	$0{,}4.10^{-9}$	$23\frac{1}{2}$
	Cu′	Zn_2 / Zn_1	− 0,1 / +11,5	11,6	13,1	„	$27\frac{1}{2}$
$1\frac{1}{4}$ Std. 160°	Zn_1	Cu′ / Zn_2	−28,3 / +26,3	54,6	59,0	$0{,}6.10^{-9}$	$19\frac{1}{2}$
	Zn_1	Zn_2 / Cu′	−23,9 / +28,4	52,3	57,7	„	$17\frac{3}{4}$
$1\frac{1}{4}$ Std. 170°	Zn	Pt / Cu′	−14,6 / +10,8	25,4	27,9	—	$17\frac{3}{4}$
$1\frac{1}{4}$ Std. 150°	Zn	Pt / Cu′	− 2,7 / + 4,4	7,1	7,5	$0{,}6.10^{-9}$	$29\frac{1}{2}$
	Pt	Cu′ / Zn	− 2,8 / + 3,9	6,7	7,6	—	$17\frac{1}{2}$
nochmals 1 Std. 160°	Zn	Pt / Cu′	−12,7 / + 8,0	20,7	23,8	$0{,}6.10^{-9}$	$29\frac{1}{2}$

Aus den Zahlen ist zunächst zu entnehmen, daß das Potential der Sonde immer zwischen dem der anderen Metalle liegt, was damit übereinstimmt, daß die Sonde keine Aufladung erfahren hat. Die beobachtete Summe der Endspannungen fällt stets größer aus wie die berechnete, da zuerst die Gesamtspannung und dann die Teilspannungen gemessen wurden, und die Aufladung mit der Zeit abnimmt. Die Messungen ergeben nun, daß die Aufladung an beiden Metallen zumeist von derselben Größenordnung ist. Eine Abhängigkeit von der Stromrichtung oder dem verwendeten Metall ist nicht zu erkennen. Doch ist aus den Messungen mit (Zn, Pt) ersichtlich, daß, wie des öfteren festgestellt werden konnte, die Aufladung größer ausfällt, wenn die Zelle wiederholt bez. auf höhere Temperatur erhitzt worden war.

§ 6. Es war nun von Interesse, die Bedingungen kennen zu lernen, unter denen eine Aufladung eintritt. Es lag nach den vorausgegangenen Versuchen nahe, daß eine dünne an die Metalle hin sublimierte Phosphorpentoxydschicht der Grund dafür sei. Die Metallstreifen zeigten sich zwar nach dem Erhitzen häufig kaum verändert, doch wurden des öfteren an ihnen feine Anhydridnadeln bez. kleine Tröpfchen beobachtet.

Es wurde versucht, die Zelle ohne direkte Anwesenheit von P_2O_5 zu trocknen und dann aufzuladen. In gleicher Weise wie bei einem früher beschriebenen Versuche[1]) wurde eine Glasröhre mit einer Zelle (Zn, Ag') während einer Stunde auf ca. 230° erhitzt und in der Hitze mehrmals evakuiert und mit trockener Luft gefüllt. Nach dem Abkühlen wurde die Röhre (bei Atmosphärendruck) abgeschmolzen. Während sich vor dem Erhitzen der Wert $Zn/Ag' = -0{,}66$ Volt ergab, war die Spannung 6 Stunden nach dem Erhitzen auf $-0{,}14$ Volt gesunken. Darauf wurde mit 110 Volt aufgeladen ($0{,}9 \cdot 10^{-10}$ Amp.), wobei Zn Anode war. Nach $16\,^1/_2$ Stunden war die Spannung $Zn/Ag' = +1{,}0$ Volt. Die Aufladung war somit nur verhältnismäßig klein, was der Vorstellung von einer bei den früheren Versuchen vorhandenen P_2O_5-Schicht entsprach. Wurde die Zelle nun kurzgeschlossen, so sank die Spannung und kehrte ihr Vorzeichen um. Es war schließlich $Zn/Ag' = -0{,}1$ Volt,

1) H. Greinacher, l. c. p. 39 bez. p. 729.

was mit dem früher gefundenen Ergebnis übereinstimmt, daß der Voltaeffekt durch die angegebene Behandlung nicht ganz verschwindet.

§ 7. Von der Vorstellung einer an das Metall hin sublimierten P_2O_5-Schicht ausgehend, wurde der Versuch unternommen, diese Schicht wieder wegzusublimieren. Dann mußte die Aufladung nachher zum mindesten kleiner ausfallen. Es wurde eine Röhre von der früheren Form verwendet, doch waren die Zelle und der das P_2O_5 enthaltende Teil der Röhre durch ein längeres Röhrenstück weiter voneinander entfernt. Nachdem die Röhre in der früheren Weise behandelt war, wurde die Aufladung der Zelle bestimmt. Sodann wurde derjenige Teil der Glasröhre, welcher die Zelle enthielt, in einem Thermostaten erhitzt, während der Teil mit dem P_2O_5 herausragte. Diese Operation wurde eventuell wiederholt. Es wurden jedoch mit den beiden Zellen (Zn, Cu') und (Zn, Ag') keine entscheidenden Ergebnisse gefunden. Dies mochte möglicherweise daher rühren, daß das an die Metalle hin sublimierte P_2O_5 mit diesem zum Teil irgendwelche Verbindung eingegangen hatte, die nicht wieder wegsublimierte. Dies würde sich dann dadurch vermeiden lassen, daß man nicht oxydable Metalle verwendete. Weitere Versuche in dieser Art sind nicht mehr ausgeführt worden, da wir unsere gemeinschaftliche Arbeit aufzugeben uns veranlaßt sehen.

§ 8. Falls eine dünne Schicht von P_2O_5 vermöge ihrer dielektrischen Eigenschaften die Bedingung für die Aufladung ist, so war anzunehmen, daß eine solche auch stattfindet, wenn man ein anderes Dielektrikum in dünner Schicht auf die Metalle bringt. Um dies zu prüfen, wurde auf einem kreisförmigen Zinkscheibchen alkoholische Schellacklösung verdunstet. Die Zinkplatte wurde in freier Luft einer mit Radiotellur belegten Kupferplatte gegenübergestellt. Es ergab sich die elektromotorische Kraft $Zn/Cu' = -1{,}13$ Volt. Sodann wurde versucht, diese Zelle mit 110 Volt aufzuladen (Zn-Kathode). Es ergab sich, nachdem $21\,^1/_4$ Stunden ein Strom von $4{,}4 \cdot 10^{-9}$ Amp. durch die Zelle geflossen war, eine Aufladespannung $Zn/Cu' = -20{,}1$ Volt. Wurde die mit Schellack belegte Zinkplatte mit einer unbelegten vertauscht, dann ergab sich $Zn/Cu' = -1{,}0$ Volt. Die ganze Aufladespannung be-

fand sich also am Zink. Wurde wieder die erste Zinkplatte gegenübergestellt, dann ergab sich wieder $Zn/Cu' = -17{,}8$ Volt. Selbst nach $1^1/_2$ Stunden betrug die Spannung noch $-7{,}2$ Volt. Nach weiteren 23 Stunden war dann die Spannung auf $-0{,}91$ Volt (Voltaeffekt) gesunken.

Ähnlich verhielt sich eine auf gleiche Weise mit Schellack überzogene (kreisförmige) Nickelplatte. Wie durch Wägung festgestellt worden war, befand sich auf dieser 28 mg Schellack. Da die Oberfläche 6,38 cm^2 betrug, so war, wenn das spezifische Gewicht von Schellack zu 1 genommen wird, die Schichtdicke gleich 0,044 mm. Diese Platte lieferte nach $17^1/_2$ stündiger Aufladung (Stromstärke 8.10^{-9} Amp.) eine Spannung $Ni/Cu' = +15{,}1$ Volt.

Eingehende Versuche mit anderen Isolatorschichten sind nicht gemacht worden, auch ist die Abhängigkeit der Aufladung von der Schichtdicke nicht untersucht worden. Doch machen es die Versuche mit Schellack schon sehr wahrscheinlich, daß auch im früheren Fall (§ 2 bis § 7) eine dünne isolierende Schicht vorhanden war. Es ist somit die an den mit P_2O_5 getrockneten Gaszellen beobachtete Aufladeerscheinung ihrer Erklärung insofern näher gebracht, als sie auf das Verhalten einer dünnen isolierenden Schicht zurückgeführt werden kann.

Zu bemerken ist noch, daß durch das Aufbringen von Schellack die Stromstärke verkleinert wurde. An Gaszellen hingegen war eine Verschiedenheit der Stromstärke vor und nach Erhitzen mit P_2O_5 nicht bemerkbar. Dies ist wahrscheinlich auf die geringere Schichtdicke zurückzuführen. Der spezifische Widerstand derselben kann bei geringer Dicke sehr groß sein, ohne daß der Widerstand der Schicht gegen den des Gases in Betracht kommt. Wie man sich im einzelnen den Vorgang der Aufladung in dünnen Schichten zu denken hat, muß vorläufig noch dahingestellt bleiben.

§ 9. Um die Frage zu entscheiden, ob die Aufladung an die α-Strahlen des Radiotellurs gebunden ist, wurden noch einige Versuche mit Spitzenstrom gemacht. Eine mit Schellack überzogene Zinkplatte (vgl. § 8) wurde während 5 Min. dem Spitzenstrom einer Nadel ausgesetzt. Sodann wurde die Spannung gegenüber Cu' gemessen. Es ergab sich, wenn Zn mit dem positiven Pol der Elektrisiermaschine verbunden ge-

wesen war, Zn/Cu′ = + 14 Volt, im anderen Fall Zn/Cu′ = ca. — 60 Volt. Es wurden also wie früher erhebliche Spannungen erhalten, so daß die Aufladung nicht mit den α-Strahlen des Radiotellurs zusammenhängt. Auch die aufgespeicherte Elektrizitätsmenge war von derselben Größenordnung wie in den früheren Fällen. Als die Zinkplatte 15 Min. dem Spitzenstrom (Zn-Anode) ausgesetzt war, lud sich eine mit dem gegenübergestellten Cu′ verbundene Kapazität von 1 Mikrof. in $12\,^1/_2$ Min. auf 0,66 Volt auf.

Ähnliche Ergebnisse lieferte die bereits erwähnte Nickelplatte. Es war

Ni	Ni/Cu′	Dauer des Spitzenstromes
Anode	+ 11 Volt	5 Min.
Kathode	− 16 „	5 „
Anode	+ 20 „	30 „

Eine nach der letzten Messung mit Ni verbundene Kapazität von 0,05 Mikrof. lud sich in 5 Min. auf 4,5 Volt auf.

§ 10. In gleicher Weise wie beim Spitzenstrom war auch bei der Glimmentladung eine Aufladung zu erwarten. Falls die Elektroden in Gegenwart von P_2O_5 erhitzt wurden, mußte dann infolge der durch den Glimmstrom hervorgerufenen Aufladeerscheinung das Kathodengefälle wachsen.[1]) Bei dem folgenden Versuche wurde als Anode Messing, als Kathode Kupfer gewählt. Das Kathodengefälle wurde mittels einer Platinsonde gemessen. Ein seitliches Ansatzrohr diente zur Aufnahme des P_2O_5. Die Röhre, in der sich Zimmerluft befand, wurde auf 1—3 mm ausgepumpt und abgeschmolzen. Es ergab sich

das Kathodengefälle	Stunden nach Abschmelzen
373,5 Volt	20
426,9 „	42
428,4 „	48,5
430,2 „	64,5

Es zeigt sich hier eine von E. Warburg[2]) beobachtete Erscheinung, daß das Kathodengefälle in trockenem, sauerstoffhaltigem Stickstoff größer ist, wie im feuchten. Nachdem das

1) Hierbei ist angenommen, daß das eigentliche Kathodengefälle (gemessenes abzügl. der Aufladung) nach Aufbringen der dünnen Isolatorschicht dasselbe sei, wie vordem.

2) E. Warburg, Wied. Ann. **40**. p. 1. 1890.

Kathodengefälle konstant geworden war, wurde die Röhre $^5/_4$ Stunden auf ca. 150° erhitzt. Das Kathodengefälle ließ sich nach dieser Behandlung nicht messen, da es inkonstant war. Auch hatte das Glimmlicht ein ganz anderes Aussehen angenommen: Es hatte sich bis beinahe an die Glaswand verbreitert und eine der Entladung in reinem Stickstoff ähnliche Färbung angenommen. Die Erscheinung ließ vermuten, daß infolge einer geringen Verunreinigung des P_2O_5 mit P_2O_3 der Sauerstoff in der Hitze absorbiert worden war, und infolgedessen der Druck abgenommen hatte. Diese Vermutung bestätigte sich auch durch den Versuch.[1]) Es wurde Zimmerluft von Atmosphärendruck in die Röhre eingelassen und diese nach Abschmelzen $^3/_4$ Stunde auf ca. 150° erhitzt. Dann war anzunehmen, daß etwa noch vorhandenes P_2O_3 oxydiert war. Nachdem wieder feuchte Luft eingeführt war, ergab sich 18 Stunden nach Evakuieren das Kathodengefälle zu 385,5 Volt. Darauf wurde die Röhre $1^3/_4$ Stunde auf ca. 140° erhitzt. Jetzt war, wie erwartet wurde, das Aussehen des Glimmlichtes unverändert geblieben, und ergab sich das Kathodengefälle gleich nach dem Abkühlen zu 436,8 Volt und 22 Stunden nach dem Abkühlen zu 439,9 Volt. Dieser Wert ist um 9,7 Volt höher wie der für trockene Luft gefundene. Da es sich aber nur um einen einmaligen Versuch handelt, so kann diese Vergrößerung des Kathodengefälles nicht mit Sicherheit einer Aufladung zugeschrieben werden. Falls aber eine Aufladung vorhanden ist, würde nach vorangegangenem Kommutieren des Glimmstromes das Kathodengefälle anfänglich kleiner ausfallen, um schließlich wieder auf den alten Wert zu steigen. Dies konnte jedoch, vielleicht weil die Aufladung infolge der relativ großen Stromstärke zu schnell erfolgte, nicht nachgewiesen werden.

§ 11. Es erhob sich noch die Frage, ob die früheren, die Ursache des Voltaeffektes betreffenden Ergebnisse (l. c.) infolge der damals noch nicht berücksichtigten Aufladungserscheinung eine Modifikation erfahren. Man könnte annehmen, daß durch das Erhitzen mit P_2O_5 die elektro-

1) Danach wäre es möglich, verdünnte Gase durch Erhitzen mit käuflichem P_2O_5 sowohl von Feuchtigkeit als von Sauerstoff zu befreien.

motorische Kraft nicht verschwinde, sondern daß die früheren Versuchsergebnisse mit Hilfe der Aufladung zu erklären seien. Die Konsequenzen dieser Auffassung wären dann folgende. Gleich nach dem Erhitzen kann die am Elektrometer abgelesene Spannung nicht Null sein, erst infolge Kurzschließens tritt eine Verminderung derselben ein infolge der Aufladung. Die Spannung, die man mißt, ist dann immer elektromotorische Kraft — Aufladespannung. Diese Potentialdifferenz wird nicht auf Null gehen, da die Aufladespannung nur ein Teil der angelegten Spannung ist. Ferner wird nach Aufhören mit Kurzschließen die Spannung rasch wieder anwachsen. Im Fall die Zelle in solchem Sinne aufgeladen wird, daß das Zeichen der Aufladung entgegengesetzt der elektromotorischen Kraft ist, so müßte nach darauf erfolgendem Kurzschließen sich schließlich das Zeichen wieder umdrehen. Falls diese Konsequenzen sich bestätigen, darf auf das Vorhandensein des Voltaeffektes geschlossen werden (vgl. § 6 Ende und § 8, wo nach längerem Kurzschließen die Spannung $Zn/Cu' = -0{,}91$ Volt beträgt).

Die entscheidenden Versuche der früheren Arbeit lieferten aber das Ergebnis, daß die Spannung, wenn nicht immer gleich nach Abkühlen, so doch nach längerem Kurzschließen merklich Null war, und daß während der Messung, wobei der eine Pol isoliert war, die Spannung nicht wieder anwuchs. Die bezüglich des Voltaeffektes gefundenen Ergebnisse bleiben daher bestehen. Die neueren Versuche der §§ 4 und 5 liefern insofern noch eine Ergänzung zu den früheren Ergebnissen, als es durch sie wahrscheinlich gemacht ist, daß man die elektromotorische Kraft auch bei Verwendung von Edelmetallen und auch bei Benutzung von Wasserstoff gleich Null findet, wenn man erst längere Zeit nach Abkühlen beobachtet.

Zum Schluß sei es uns gestattet, Hrn. Geheimrat Warburg für das stete Interesse an der vorliegenden Arbeit sowie seinen fördernden Rat unseren aufrichtigen Dank auszusprechen. Ebenso benützen wir die Gelegenheit, Hrn. Prof. Marckwald für die freundliche Überlassung der Radiotellurpräparate zu danken.

Berlin, Physik. Institut d. Universität. Juli 1905.

(Eingegangen 3. Juli 1905.)

5. *Lichtelektrische Zerstreuung an Isolatoren bei Atmosphärendruck;* von *R. Reiger.*

(Auszug aus einem Kapitel meiner Erlanger Habilitationsschrift.[1])

Die Zerstreuung einer negativen Ladung[2]) unter dem Einfluß von ultraviolettem Licht wird vielfach als eine Eigenschaft der *Metalle* und *weniger nichtmetallischer Leiter* hingestellt. Es wurde jedoch für *fast alle Körper* eine lichtelektrische Empfindlichkeit nachgewiesen.

Der Nachweis der lichtelektrischen Empfindlichkeit wird nach zwei verschiedenen Methoden geführt, die man nach G. C. Schmidt[3]) als statische und dynamische bezeichnen kann. Bei der statischen Methode wird entweder die Substanz selbst auf ein hohes negatives Potential geladen oder ein gegenüberstehendes Drahtnetz auf ein hohes positives und die zeitliche Änderung des Elektrometerausschlages mit und ohne Belichtung bestimmt. Diese Versuchsanordnung versagte bei einzelnen Substanzen. Dagegen zeigte sich nach G. C. Schmidt stets eine Zerstreuung bei der sogenannten dynamischen Methode. Die letztere entspricht einer Versuchsanordnung von E. Wiedemann und H. Ebert[4]), die von G. C. Schmidt[3]) in folgender Weise modifiziert wurde. Zwei parallel geschaltete Funkenstrecken sind mit den Polen einer Influenzmaschine verbunden. Die eine Funkenstrecke *a* besteht aus zwei Metallkugeln, die andere *b* aus einer Metallkugel und der zu untersuchenden Substanz in einem Porzellantiegel. Die Substanz ist mit dem negativen Pol der Influenzmaschine verbunden. Werden die Funkenstrecken so eingestellt, daß gerade der Funken in *a* übergeht und nicht in *b*, so kann die lichtelektrische Empfind-

1) Sitzungsber. d. Phys.-med. Soz. in Erlangen. **37**. p. 1. 1905.

2) Zur Literatur über lichtelektrische Zerstreuung vgl. E. v. Schweidler, Jahrbuch der Radioaktivität **1**. p. 358. 1904.

3) G. C. Schmidt, Wied. Ann. **64**. p. 708. 1898.

4) E. Wiedemann u. H. Ebert, Wied. Ann. **33**. p. 241. 1888.

lichkeit der betreffenden Substanz dadurch nachgewiesen werden, daß beim Belichten die Entladung ausschließlich durch die Funkenstrecke b geht.

Die Empfindlichkeit der letzten Methode erklärt sich aus den Versuchen von H. Kreusler[1]), nach denen die lichtelektrische Empfindlichkeit der Metalle in der Nähe des Funkenpotentials stark wächst. Es muß jedoch stets auch mit der statischen Methode bei Verwendung hoher Potentiale gelingen, eine Wirkung zu erzielen, wenn nur die elektrometrische Messung verfeinert und die ultraviolette Lichtquelle verstärkt wird.[2])

a) Versuchsanordnung.

Zur Messung der lichtelektrischen Ströme diente ein Quadrantenelektrometer nach W. Hallwachs[3]). Die Versuchsanordnung ist die in Fig. 1 gegebene.

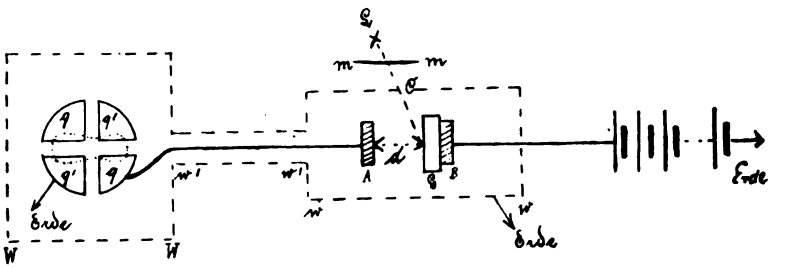


Fig. 1.

AB ist ein kleiner Kondensator. Er bestand aus zwei Messingplatten (Radius $r = 2$ cm) auf Stützen aus Ebonit, die längs einer Holzleiste verschiebbar waren. Auf die Platte B des Kondensators war die Platte G des zu untersuchenden Isolators aufgekittet. Die Platten B und G waren mit dem negativen Pol einer Batterie verbunden, deren positiver Pol geerdet war. Die Platte A war durch einen blanken Kupferdraht mit dem einen Quadrantenpaar $q\,q$ des Elektrometers verbunden, das andere Quadrantenpaar $q'q'$ war zur Erde ab-

1) H. Kreusler, Ann. d. Phys. **6.** p. 398. 1901.

2) In bezug auf die Verwendung des Lichtbogens und der Quecksilberlampe von Heräus zu lichtelektrischen Versuchen sei auf die Arbeit von W. Hallwachs, Physik. Zeitschr. **5.** p. 489. 1904 verwiesen.

3) W. Hallwachs, Wied. Ann. **29.** p. 1. 1886.

geleitet. Die Nadel war mit dem einen Pol einer Hilfsbatterie verbunden, deren anderer Pol ebenso wie das Gehäuse des Elektrometers zur Erde abgeleitet war. Der Kondensator befand sich in einem Kasten aus Weißblech $w\,w$, in dem sich bei C ein Spalt zur Belichtung der Platte G befand. Da das Gehäuse des Elektrometers sich nicht als genügender Schutz gegen elektrostatische Einflüsse erwies, so wurde auch das Elektrometer in einen Kasten $W\,W$ aus Weißblech gebracht. Die Zuleitung von A nach dem Elektrometer befand sich in einer Messingröhre $w'w'$.[1]) $W\,W$, $w\,w$ und $w'w'$ waren geerdet.

Auch $q\,q$ war für gewöhnlich zur Erde abgeleitet. Die Verbindung zur Erde (Erdkontakt) konnte von dem Orte des Beobachtungsfernrohres aus aufgehoben werden. Vor dem Spalte C befand sich ein zur Erde abgeleitetes Metallblech $m\,m$, das ebenfalls vom Orte des Beobachtungsfernrohres aus entfernt werden konnte. Als Lichtquelle diente eine Bogenlampe L.

Die untersuchten Isolatoren waren quadratische Platten von 6 cm Seite. Zur Ladung dieser Platten dienten kreisförmige Stanniolbelege (Radius $r = 2$ cm), die auf der Rückseite mit flüssigem Leim aufgeklebt waren. Ein an den Stanniolbeleg angelöteter Kupferdraht war mit dem Pol der Batterie und der Messingplatte B des Kondensators verbunden. Die Oberfläche des Isolators nahm, wie die später mitgeteilten Versuche zeigen, tatsächlich das Potential des Stanniolbeleges an.

Die Empfindlichkeit des Elektrometers wurde für jede Versuchsreihe am Anfang und Ende festgestellt, sie betrug meist $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ Volt pro Skalenteil. Die Stromstärke wurde in der Regel aus der Ladung in 30 Sekunden nach der Formel

$$i = C \frac{d\,V}{d\,t}$$

bestimmt. Die Kapazität C des geladenen Systems wurde durch Ladungsteilung mit einer Kugel von 10 cm Radius bestimmt, wobei die Kapazität des Zuleitungsdrahtes berücksichtigt wurde.

---

1) Zuerst wurden Glasröhren mit Stanniolbelegungen verwendet. Es traten dabei störende Potentialdifferenzen auf, vermutlich herrührend von Sn/H_2SO_4, da der verwendete flüssige Leim schwach sauer reagierte.

Die Messung der schwachen Ströme stellte große Anforderungen an die Isolation von Elektrometer und Kondensator. Eine vollständige Isolation des Systems konnte nicht erzielt werden.[1])

b) Die wirksamen Strahlen.

Die wirksamen Strahlen liegen bei den meisten Körpern, von denen lichtelektrische Ströme ausgehen, im Ultraviolett. Auch bei den Isolatoren sind es *vor allem die äußersten ultravioletten Strahlen*, die wirksam sind. Da der lichtelektrische Strom der Intensität der auffallenden ultravioletten Strahlen proportional ist, so gestattet das Verhältnis des Stromes mit und ohne die absorbierende Substanz ein Urteil über die Intensität der durchgegangenen wirksamen Strahlen zu gewinnen.

In Tab. 1 ist für verschiedene absorbierende Medien die Menge der durchgegangenen, für eine Glasplatte wirksamen Strahlen aus den Strömen mit und ohne absorbierende Substanz berechnet und in Prozenten angegeben.

Tabelle 1.

Absorbierende Substanz	Dicke mm	Durchgegangene wirksame Strahlen
Glimmer	0,03	3 Proz.
„	0,26	< 0,5 „
Glas (weiß, gelb und blau) . .	1,9—2,5	< 0,5 „
Flußspat	3,07	15 „
Quarz I	2,52	75 „
Quarz I	5,03	60 „
Quarz II	3,83	60 „
Quarz III	3,00	15 „

Auffallend ist der Unterschied zwischen den verschiedenen Quarzplatten, speziell zwischen den beiden mit I bezeichneten Platten und der Platte III. Die starke Absorption der wirksamen Strahlen durch Flußspat dürfte zum größten Teil darauf zurückzuführen sein, daß die verwendete Platte nicht sehr klar war.

1) Wie dieselbe möglichst hoch gesteigert wurde und den übrigbleibenden Störungen Rechnung getragen wurde vgl. l. c. p. 7.

Bei den stark absorbierenden Medien Glas und Glimmer betrug der Elektrometergang ohne Belichtung mehr als 2 Proz. des Elektrometerganges bei Belichtung mit absorbierender Substanz. Dies war speziell der Fall bei Glas und Glimmer von der Dicke 0,26 mm.

Aus Tab. 1 könnte man schließen, daß die ultravioletten Strahlen allein bei Glas wirksam sind. Es scheint mir jedoch wahrscheinlich, daß auch die *sichtbaren Strahlen* eine, wenn auch *sehr geringe Zerstreuung* der negativen Elektrizität hervorbringen. Dafür sprechen einige *Versuche mit einer etwas modifizierten dynamischen Methode.*

An den Enden eines Lecherschen Drahtsystems wurden Kondensatorplatten angebracht. Auf diese kamen elektrodenlose Röhren zu liegen, in denen der Druck einige Millimeter Hg betrug. Die Brücke wurde verschoben, bis im Dunklen gerade keine leuchtende Entladung eintrat. Wurde die Röhre mit einer Glühlampe belichtet oder mit diffusem Sonnenlicht, so trat sofort eine leuchtende Entladung ein.

Die Erscheinung war meist erst nach einigen Vorversuchen zu erhalten. Hat man aber einmal die günstigen Versuchsbedingungen für das Auftreten der Erscheinung hergestellt, so reagiert die Röhre stets auf einen auffallenden Lichtstrahl.

Der Grund dieser Erscheinung dürfte in folgendem zu suchen sein: Unter dem Einfluß des Lichtes werden von dem Glas negative Elektronen, d. h. Kathodenstrahlen ausgesandt. Die Strahlung ist an und für sich schwach, bewirkt aber eine schwache Ionisation der Luft, und dadurch fällt die Spannung, die zur Einleitung einer leuchtenden Entladung nötig ist, und es wird die Entladung schon bei etwas niedrigerem Potential einsetzen. Ist dagegen keine Ionisation vorhanden, so wird keine leuchtende Entladung erzielt, da das eventuell nur wenige Volt höhere Potential, das zur Einleitung einer leuchtenden Entladung nötig wäre, gerade nicht erreicht wird.

An eine direkte Herabsetzung des Kathodenpotentials an sich ist nicht zu denken. Dies zeigen die Versuche von W. C. Baker[1]) mit den lichtelektrisch sehr viel empfindlicheren Zn-

1) W. C. Baker, Cambr. Proc. **11**. p. 472. 1902; Beibl. **27**. p. 84. 1903.

Elektroden. Bei der Bestrahlung der Zn-Elektrode mit ultraviolettem Licht wurde der Potentialabfall an der Kathode nicht herabgesetzt, dagegen sank das Potential, das zum Einsetzen der Entladung nötig war, von 558 auf 510 Volt.

Bei den obigen Versuchen ist noch zu berücksichtigen, daß ultraviolettes Licht, wenigstens die hauptsächlich wirksamen Strahlen großer Brechbarkeit, fast gar nicht mehr vorhanden waren, denn das diffuse Sonnenlicht mußte außer durch die Glaswand der Entladungsröhre auch noch durch ein doppelwandiges Glasfenster gehen. Daß überhaupt noch eine Wirkung vorhanden war, scheint mir darauf zurückzuführen zu sein, daß *die lichtelektrische Empfindlichkeit für Spannungen wie im lufterfüllten Raume in der Nähe des Funkenpotentiales*[1]), *so auch im luftverdünnten Raume in der Nähe des Kathodenfalles wahrscheinlich stark wächst.*

Den definitiven Schluß, daß bei Glas auch die sichtbaren Strahlen eine Zerstreuung hervorbringen, möchte ich aus den obigen Versuchen noch nicht ziehen, denn es könnte immerhin noch möglich sein, daß der lichtelektrische Effekt durch eine Spur von Alkalimetall[2]) bedingt ist, das durch frühere Entladungen freigemacht wurde, denn bei Alkalimetallen wirken ja besonders die sichtbaren Strahlen.[3])

c) Unipolarität der Wirkung.

Entspricht die lichtelektrische Zerstreuung Kathodenstrahlen, die von dem belichteten Körper ausgehen, so muß der Charakter der lichtelektrischen Zerstreuung streng unipolar sein, wie dies in der Tat bisher stets gefunden wurde.

In Tab. 2 sind die Ströme mit und ohne Belichtung bei wechselnder Ladung einer Glasplatte gegeben.

---

1) H. Kreusler, l. c.

2) E. Warburg u. T. Ihmori (Wied. Ann. 27. p. 481. 1886) haben gezeigt, daß die durch Wägung gemessene Wasserhaut, welche sich bei alkalihaltigem Glas oberhalb der Temperatur des Taupunktes bildet, von einer kleinen Quantität freien oder locker gebundenen Alkalis herrührt.

3) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 52. p. 433. 1894.

Tabelle 2.

Pot. der Glasplatte (Volt)	Strom (Amp.) ohne Belichtung	mit Belichtung
+1200	$0{,}12 \cdot 10^{-13}$	$0{,}21 \cdot 10^{-13}$
−1200	0,09 „	16,8 „
+1200	0,20 „	0,36 „

Die Tabelle zeigt, daß auch bei positiver Ladung der Platte ein etwas größerer Strom bei der Belichtung übergeht als ohne die Belichtung. Es dürfte dies jedoch teils von der Wirkung des ultravioletten Lichtes auf die Luft[1]) herrühren, teils dadurch bedingt sein, daß an der Glasplatte diffus reflektiertes Licht auf die Platte *A* des Kondensators fällt, hier negative Elektrizität zerstreut und dadurch einen positiven Elektrometergang bedingt.

d) **Lichtelektrische Zerstreuung an Glasplatten.**

1. *Die lichtelektrische Zerstreuung war für verschiedene Glasplatten verschieden, jedoch für alle untersuchten Glasplatten von derselben Größenordnung.*

Tabelle 3.

Glasplatte	Dicke (cm)	Lichtelektr. Strom
1. Fensterglas, stark grünlich	0,35	$4{,}5 \cdot 10^{-13}$
2. „ schwach grünlich . . .	0,14	10,1 „
3. Weißes Glas	0,12	16,4 „
4. „ „	0,22	13,1 „
5. Spiegelglas	0,63	5,5 „
6. „	0,69	6,5 „
7. Fensterglas mit matter Oberfläche . .	0,26	16,4 „
8. Farbiges Glas, rot	0,17	12,8 „
9. „ „ gelb-braun	0,22	19,9 „
10. „ „ grün	0,23	12,3 „
11. „ „ blau	0,22	10,3 „
12. „ „ rötlich-violett	0,30	13,1 „

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 1. p. 486. 1900.

In vorstehender Tab. 3 ist der lichtelektrische Strom für $V = -1200$ Volt für verschiedene Glasplatten gegeben. Der Abstand der belichteten Oberfläche von der Kondensatorplatte A war 2 cm. Der Abstand des Flammenbogens betrug 12,5 cm. Der Strom in der Bogenlampe war 4,5 Ampere.

2. *Die Intensität des lichtelektrischen Stromes nimmt zu mit dem Potential der Glasplatte in der für die unselbständige Strömung charakteristischen Weise.*

Tab. 4 gibt die lichtelektrischen Ströme für einige Glasplatten in ihrer Abhängigkeit vom Potential bei Atmosphärendruck. Der Abstand der Kondensatorplatte A von der Glasplatte G betrug wie oben $d = 2$ cm. Der Abstand der Lichtquelle war 12—13 cm. Die Stromstärke in der Bogenlampe ist mit J bezeichnet.

Bei den mit * versehenen Stromstärken betrug der Elektrometergang ohne Belichtung mehr als 2 Proz. des Elektrometerganges mit Belichtung, und zwar bei 8 Volt 3 Proz., bei 4 Volt 10 Proz. und bei 2 Volt 32 Proz. Bei 0 Volt war kein Unterschied des Elektrometerganges mit und ohne Belichtung zu beobachten.

In Fig. 2 ist die Beziehung zwischen der Intensität des lichtelektrischen Stromes und der Spannung für die Glasplatten Nr. 9 und Nr. 1 gegeben.

Tabelle 4.

Glaspl. Nr. 9 $J = 4{,}2$. Glaspl. Nr. 1 $J = 5{,}0$. Glaspl. Nr. 6 $J = 5{,}0$.

Pot. der Glaspl. (Volt)	Lichtelektr. Strom (Amp. 10^{-15})	Pot. der Glaspl. (Volt)	Lichtelektr. Strom (Amp. 10^{-15})	Pot. der Glaspl. (Volt)	Lichtelektr. Strom (Amp. 10^{-15})
− 2	< 0,01*	− 20	0,4	− 20	0,7
− 4	0,12*	− 40	1,0	− 40	1,6
− 8	0,41*	− 80	1,6	− 80	2,5
− 12	0,75	− 200	3,2	− 200	4,9
− 16	1,0	− 400	4,2	− 400	5,8
− 20	1,3	− 800	5,6	− 800	7,6
− 40	2,5	−1400	6,6	−1400	11,1
− 80	4,8	−2600	8,2	−2600	12,4
− 200	8,2				
− 400	11,4				
− 800	14,8				
−1400	16,9				
−2600	20,6				

Die Kurven zeigen, daß bei Glas die Beziehung zwischen Intensität und Spannung dieselbe ist, wie sie für die lichtelektrischen Ströme bei Metallen zuerst von E. v. Schweidler[1]) gefunden wurde. Diese Beziehung stellt, wie sich gezeigt hat, überhaupt den charakteristischen Verlauf[2]) der Abhängigkeit der Stromstärke von der Spannung für jede unselbständige

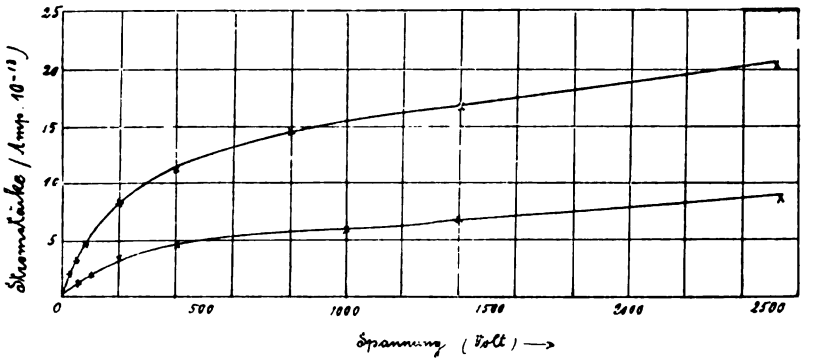


Fig. 2.

Strömung[3]) dar, d. h. für jede Strömung, bei der die Ionisation durch einen sekundären Ionisator geschaffen wird.

Für kleine elektromotorische Kräfte steigt die Intensität linear an, für die mittleren elektromotorischen Kräfte tritt die charakteristische Kurve des Sättigungsstromes deutlich hervor. Für die höchsten beobachteten elektromotorischen Kräfte zeigt die Kurve jedoch deutlich, daß ein weiteres Steigen der Intensität stattfindet.

e) Darf das Potential an der Glasoberfläche gleich dem Potential des Stanniolbeleges gesetzt werden?

Wir haben bei den bisherigen Versuchen angenommen, daß die *bestrahlte Glasoberfläche das Potential des Stanniolbeleges besitzt.* Daß die Glasoberfläche dieses Potential annimmt, läßt

---

1) E. v. Schweidler, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **108.** IIa. p. 273. 1899.

2) J. S. Townsend, Phil. Mag. (6) **1.** p. 198. 1901.

3) J. Stark, Ann. d. Phys. **4.** p. 402. 1901.

sich leicht zeigen, wenn man durch eine Sonde das Potential an der Glasoberfläche bestimmt. An einen Kupferdraht war ein Stanniolstreifen von $^1/_2$ mm Breite angelötet. Das äußerste Ende des letzteren wurde an die Vorderfläche der Glasplatte angeklebt, deren hinterer Stanniolbeleg auf ein Potential V_1 geladen wurde. Das mit der Sonde verbundene Elektrometer zeigte nach einiger Zeit das Potential $V_2 = V_1$ an, sobald das Elektrometer sehr gut isoliert war. War die Isolation des Elektrometers schlecht, so war das Verhältnis V_2/V_1 stets konstant, auch wenn V_1 innerhalb der weitesten Grenzen sich änderte. Es ging dann ein Strom durch die Glasplatte und das Elektrometer zur Erde. Das Elektrometer kann daher in diesem Falle zu Sondenmessungen nur benutzt werden, wenn der Widerstand im Elektrometer so groß ist, daß der Widerstand der Glasplatte dagegen verschwindet.

Die Tatsache, daß die Oberfläche der Glasplatte das Potential des Stanniolbeleges schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit (einigen Minuten) annimmt, berechtigt jedoch noch nicht zu der Annahme, daß bei dem lichtelektrischen Strome die Glasplatte das Potential des Stanniolbeleges hat, es wird vielmehr, wenn E das Potential des Stanniolbeleges, w der Widerstand der Glasplatte und i die Intensität des lichtelektrischen Stromes ist, das Potential e der Glasplatte gegeben sein durch:

$$e = E - iw.$$

Nur wenn iw klein ist gegen E, sind wir berechtigt $e = E$ zu setzen.

Daß wir in der Tat bei den schwachen lichtelektrischen Strömen $e = E$ setzen können, zeigt der folgende Versuch: Da die lichtelektrische Zerstreuung an Ruß sehr viel größer ist als an Glas, so kann der durch das Ohmsche Gesetz bedingte Spannungsabfall an dem Isolator vernachlässigt werden, wenn die Zerstreuung an einer berußten Glasoberfläche nur wenig von der Zerstreuung an einer berußten Metalloberfläche abweicht. Tab. 5 gibt die Intensität der lichtelektrischen Ströme für eine berußte Aluminium- und Messingplatte und für eine berußte Glasplatte (Nr. 4 in Tab. 3).

Tabelle 5.

Potential der Glasplatte (Volt)	Lichtelektrischer Strom in Amp. 10^{-18} bei berußtem		
	Glas	Aluminium	Messing
−2	3,0	3,1	—
−4	8,7	9,9	9,5
−8	29,0	28,1	—

Aus den Beobachtungen ergibt sich, daß der *lichtelektrische Strom für berußte Metall- und Glasplatten bei kleinen elektromotorischen Kräften nahezu denselben Wert* hat. Bei −8 Volt war der Strom bei Glas stärker als bei Aluminium. Dies rührte von Intensitätsschwankungen der Bogenlampe her.

Eine direkte Bestimmung des Widerstandes der Glasplatte[1]) ergab, daß der Spannungsabfall längs der Glasplatte für die beobachteten lichtelektrischen Ströme in der Tat so klein ist, daß man berechtigt ist, das Potential der Glasoberfläche gleich dem Potential des Stanniolbeleges zu setzen.

f) Lichtelektrische Zerstreuung an verschiedenen Isolatoren.

Die bisherigen Beobachtungen haben sich auf Glas beschränkt, es findet jedoch *auch an anderen Isolatoren* eine *lichtelektrische Zerstreuung statt.*

Tab. 6 enthält einige Beobachtungen bei einer Ladung des Stanniolbeleges auf −2400 Volt. Der Strom in der Bogenlampe war 5 Amp.

Tabelle 6.

Isolator	Dicke (mm)	Lichtelektr. Strom Amp. 10^{-18}
Ebonit	1,05	17,8
„	2,94	70,0
„	5,07	33,5
Glimmer	0,6	18,8
Siegellack	2,85	35,2
Wachs	4,7	2,3
Kolophonium	4,75	16,4

1) l. c. p. 15.

Die Platten aus Siegellack, Wachs, Kolophonium und Paraffin wurden durch Gießen der geschmolzenen Substanz auf (erwärmtes) Quecksilber erhalten.

Vergleicht man die Intensität der lichtelektrischen Ströme für die drei Ebonitplatten, so sieht man, daß deren lichtelektrische Empfindlichkeit verschieden, jedoch von derselben Größenordnung ist. Der Widerstand kann nach den Beobachtungen an den Platten verschiedener Dicke für die Intensität der Ströme nicht wesentlich in Betracht kommen.[1])

Die lichtelektrischen Ströme bei Paraffin waren äußerst schwach. Bei Verwendung sehr viel größerer Lichtintensität konnten jedoch Ströme von $1 . 10^{-13}$ Amp. erzielt werden. Bei der Intensität der lichtelektrischen Ströme dürfte der Widerstand der Paraffinplatte eine wesentliche Rolle spielen.

Die Versuche haben gezeigt, daß die lichtelektrische Zerstreuung bei den Isolatoren in derselben Weise wie bei den Metallen auftritt. Die Erscheinungen unterscheiden sich für verschiedene Substanzen nur durch die Intensität der Ströme. Die Intensität der lichtelektrischen Ströme wurde für Isolatoren kleiner gefunden als für Kohle (und auch Aluminium).[2]) *Der Unterschied rührt nicht von dem Widerstand der Isolatorplatten her, da der Spannungsabfall längs der Isolatorplatte vernachlässigt werden kann, wenn die Dicke der Isolatorschicht klein ist.*

Nach den Versuchen von P. Lenard[3]) *entspricht die Zerstreuung an Metallen Kathodenstrahlen, die von dem Metall ausgehen und in nächster Nähe desselben absorbiert werden. Dasselbe trifft auch für Isolatoren zu, da im Vakuum unter dem Einfluß von ultraviolettem Licht von einer negativ geladenen Isolatorplatte ebenfalls Kathodenstrahlen ausgehen.*[4])

Erlangen, Physikalisches Institut, Juni 1905.

1) l. c. p. 17.

2) Ein Vergleich mit anderen Metallen wurde nicht durchgeführt, und die Versuche von anderen Beobachtern lassen sich zum Vergleich schwer heranziehen, da die Intensität der ultravioletten Strahlungsquellen bei verschiedenen Beobachtern verschieden war. Es dürfte jedoch die lichtelektrische Empfindlichkeit von Ebonit der Empfindlichkeit einzelner Metalle wenig nachstehen.

3) P. Lenard, Ann. d. Phys. 2. p. 359. 1900.

4) l. c. p. 120 ff.

(Eingegangen 3. Juli 1905.)

6. *Über das Verhältnis ε/μ bei Kathodenstrahlen verschiedenen Ursprunges;* *von R. Reiger.*

(Auszug aus einem Kapitel meiner Erlanger Habilitationsschrift.[1])

Das Verhältnis der elektrischen Ladung ε zur Masse μ wurde entsprechend seiner großen Bedeutung für Kathodenstrahlen ermittelt, die unter den verschiedensten Bedingungen entstehen. Es wurde ε/μ bestimmt:

1. für Kathodenstrahlen, die von Kathoden aus verschiedenen Metallen in einer vom elektrischen Strom durchflossenen Entladungsröhre bei tiefen Drucken ausgehen[2];

2. für Kathodenstrahlen, die von glühenden Drähten ausgehen[3];

3. für Kathodenstrahlen, die von erhitzten Oxyden ausgehen[4];

4. für Kathodenstrahlen, die unter dem Einfluß von ultraviolettem Licht an einer negativ geladenen Metallplatte ausgelöst werden[5];

5. für reflektierte Kathodenstrahlen[6];

6. für Kathodenstrahlen, die durch ein dünnes Metallplättchen hindurchgelassen werden[7];

1) R. Reiger, Sitzungsber. d. Phys.-med. Soz. in Erlangen **37**. p. 118. 1905; vgl. auch Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. **7**. p. 123. 1905.

2) A. Schuster, Proc. Roy. Soc. **47**. p. 526. 1890; Wied. Ann. **65**. p. 877. 1898; J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **44**. p. 293. 1897; W. Kaufmann, Wied. Ann. **62**. p. 596. 1897; **65**. p. 431. 1898; W. Wien, Wied. Ann. **65**. p. 440. 1898; E. Wiechert, Wied. Ann. **69**. p. 739. 1899; W. Seitz, Ann. d. Phys. **6**. p. 1. 1901; P. Lenard, Ann. d. Phys. **2**. p. 359. 1900; S. Simon, Wied. Ann. **69**. p. 589. 1899.

3) J. J. Thomson, Phil. Mag. **48**. p. 547. 1899.

4) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. **14**. p. 425. 1904.

5) J. J. Thomson, Phil. Mag. **48**. p. 547. 1899; P. Lenard, Ann. d. Phys. **2**. p. 359. 1900.

6) H. Starke, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. **5**. p. 14. 1903.

7) P. Lenard, Wied. Ann. **64**. p. 279. 1898; H. Starke, l. c.

7. für Kathodenstrahlen, die von radioaktiven Substanzen ausgehen.[1])

Sehen wir ab von den radioaktiven Substanzen, so beziehen sich alle diese Versuche auf Kathodenstrahlen, die ihren Ursprung an einem Leiter der Elektrizität nehmen. Dagegen wurde bisher niemals für Kathodenstrahlen, die von einem *Isolator* ausgehen, und für Kathodenstrahlen, die im *Gase* entstehen, das Verhältnis ε/μ bestimmt. Bei dem großen Unterschied in dem elektrischen Verhalten zwischen Leitern einerseits und Isolatoren und Gasen andererseits, erschien es wünschenswert, auch für diese Fälle ε/μ zu bestimmen und zu prüfen, ob auch in diesen Fällen ε/μ denselben Wert hat. Haben die bisherigen Versuche *die Unabhängigkeit von ε/μ von der Art der Entstehung der Kathodenstrahlen* ergeben, so sollen die im folgenden mitgeteilten *die Unabhängigkeit von dem elektrischen Verhalten des emittierenden Körpers* geben.

Als Kathodenstrahlen, die an der Grenzfläche von Isolator und Gas ihren Ursprung nehmen, wurden die *Kathodenstrahlen* gewählt, die *unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes von einer negativ geladenen Isolatorplatte ausgehen,* und zwar dienten zu den Beobachtungen speziell die Strahlen, die von Glasplatten ausgehen.

Die Gase stehen insofern zwischen Leitern und Isolatoren, als sie an und für sich Nichtleiter sind, unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen aber zu Leitern der Elektrizität werden. Zur Untersuchung von Kathodenstrahlen, die im Gase selbst entstehen, boten sich zunächst die Kathodenstrahlen, die bei der Verengerung des Querschnittes in der positiven Säule auftreten, und die zuerst von E. Goldstein[2]) beschrieben wurden. Außer diesen, den Striktionskathodenstrahlen nach der Bezeichnung von E. Wiedemann und G. C. Schmidt[3]) konnten noch die Kathodenstrahlen an der Anode (Anodenkanalstrahlen) verwandt werden, die in der im dritten Abschnitt angegebenen Weise entstehen.

---

1) W. Kaufmann, Phys. Zeitschr. 4. p. 54. 1902.

2) E. Goldstein, Wied. Ann. 11. p. 832. 1880.

3) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **66.** p. 314. 1898.

1. Bestimmung von ε/μ für Kathodenstrahlen, die unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes von einer negativ geladenen Glasplatte ausgehen.

Versuche[1]) haben gezeigt, daß bei Atmosphärendruck an Isolatoren eine lichtelektrische Zerstreuung ebenso wie an Metallen stattfindet. Geht man zu tieferen Drucken über, so ändert sich bei Isolatoren die Zerstreuung in derselben Weise wie bei Metallen. Die Wirkung nimmt erst zu und dann wieder ab. Bei sehr tiefen Drucken kann ε/μ für die Kathodenstrahlen nach einer von P. Lenard angegebenen Methode[2]) aus Potentialabfall und magnetischer Ablenkung bestimmt werden. In eine Röhre mit seitlichem Ansatzrohr mit Quarzfenster, wie sie Lenard zu seinen Versuchen verwendet hat, waren die Elektroden U, E, α und β eingekittet. Die Lage der Elektroden gibt Fig. 1.

Die zu bestrahlende Elektrode U war eine Glasplatte von 2 cm Radius. Die Ladung der Platte erfolgte durch einen Stanniolbeleg[3]), der auf der Rückseite mit einer Schicht von Siegellack umgeben war. Die Zuleitung zu der Elektrode befand sich in einer Glasröhre. Diese war an der Einkittstelle mit einem zur Erde abgeleiteten Messingrohr umhüllt, um einen Strom von U nach der Glaswand des Rohres zu verhindern. Wurde diese Vorsicht nicht gebraucht, so traten Wandladungen auf, die teils durch direkte Ladung, teils durch Influenzwirkung den Elektrometergang störten. Die zur Erde abgeleitete Elektrode E bestand aus einer Messingplatte von 2 cm Radius mit einer 5 mm weiten Öffnung. Die kleinen Messingelektroden α und β konnten abwechselnd mit dem Elektro-

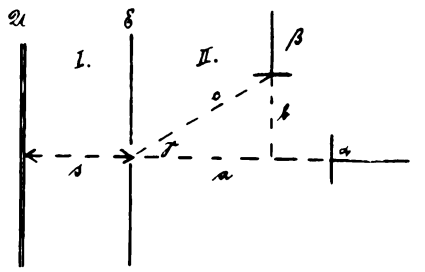


Fig. 1.

1) l. c. p. 4; Ann. d. Phys. 17. p. 935. 1905.
2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 2. p. 359. 1900.
3) l. c. p. 7.

meter verbunden werden. Der Teil der Röhre, in dem sich die Elektroden E, α und β befanden, war mit Stanniol umgeben, das zur Erde abgeleitet war. Das Elektrometer befand sich in einem Kasten aus Weißblech, der ebenso wie die Messingröhren, die die Zuleitungsdrähte umgaben, zur Erde abgeleitet war.

Das Magnetfeld wurde durch zwei Magnetisierungsspulen erzeugt.

Der Elektrometerausschlag in β wurde bei verschiedenen Magnetisierungsstromstärken J bestimmt und das Maximum desselben graphisch ermittelt.

Aufstellung der Gleichung für ε/μ. — Zur Berechnung des Krümmungsradius mußte der Winkel berücksichtigt werden, unter dem die Strahlen durch die Blende bei E gehen. Bei den Versuchen von P. Lenard war dieser Winkel klein, es konnte daher bei der graphischen Ermittelung des Winkels ein angenähert berechneter Wert von ε/μ verwandt werden, wie er sich unter der Annahme ergab, daß der Strahl in dem Magnetfeld vor der Blende keine Ablenkung erfährt. Bei meinen Versuchen war jedoch infolge des stärkeren Magnetfeldes zwischen UE dieser Winkel groß, es wurde daher ε/μ aus der im folgenden abgeleiteten Gleichung bestimmt.

Zu der Bestimmung des Verhältnisses der Ladung ε zu der Masse μ eines Teilchens eines Kathodenstrahles aus der Elektrodenspannung und der magnetischen Ablenkung dienen die beiden Gleichungen:

$$\mathfrak{g}^2 = \frac{\varepsilon}{\mu} \cdot 2X, \tag{1}$$

$$r = \frac{\mathfrak{g}}{\mathfrak{H}} \cdot \frac{\mu}{\varepsilon}. \tag{2}$$

Die Gleichung (1) gibt unter der Annahme einer kleinen Anfangsgeschwindigkeit die Endgeschwindigkeit $\mathfrak{g}$, die ein Teilchen unter dem Einfluß der beschleunigenden Kraft der Potentialdifferenz X erlangt hat. Die Gleichung (2) gibt den Krümmungsradius r der Bahn der Teilchen im magnetischen Feld von der Stärke $\mathfrak{H}$.

Eine Beschleunigung erfahren die Teilchen des Kathodenstrahles in unserem Fall nur längs der Strecke UE. Es wird

daher für den Raum II die Geschwindigkeit g_0 konstant sein und wir bekommen die Gleichungen:

$$g_0^2 = \frac{\varepsilon}{\mu} \cdot 2V, \tag{1a}$$

$$r_0 = \frac{g_0}{\mathfrak{H}_0} \cdot \frac{\mu}{\varepsilon}, \tag{2a}$$

wenn V die Potentialdifferenz zwischen UE und $\mathfrak{H}_0$ die Stärke des mittleren Magnetfeldes im Raume II ist. Ist J der Strom der Magnetisierungsspule, so ist $\mathfrak{H}_0 = J.H_0$, wo H_0 die Intensität des Feldes für 1 Amp. ist.

Ist α_0 der Winkel, unter dem die Strahlen durch die Blende bei E gehen, so ergibt sich aus einfachen geometrischen Betrachtungen für den Krümmungsradius:

$$r_0 = \frac{c}{2 \sin(\gamma - \alpha_0)}. \tag{3}$$

Der Winkel α_0 ergibt sich aus Gleichung (1) und (2) unter Berücksichtigung der Werte von X und $\mathfrak{H}$ für Raum I. Durch Kombination von (1a), (2a) und (3) ergibt sich für ε/μ die Gleichung:

$$\sin\left(\gamma - \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \frac{J}{\sqrt{2V}} \sqrt{s} \int_0^s \frac{H\,dx}{\sqrt{x}}\right) = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \frac{J}{\sqrt{2V}} \frac{H_0 c}{2}. \tag{4}$$

Bestimmt man die Magnetisierungsstromstärke J in der Spule, für die ein maximaler Elektrometergang bei einem Potential V der belichteten Elektrode U erzielt wird, so braucht man nur noch das magnetische Feld in I und II für die Magnetisierungsstromstärke 1 Amp. zu kennen, dann läßt sich aus (4) ε/μ bestimmen, da alle übrigen Größen in der Gleichung durch die Lage der Elektroden UE und β bestimmt sind.

Da die beiden Magnetisierungsspulen sich nicht unmittelbar berührten, so war das Magnetfeld in der Mitte kleiner, als es sich aus der Berechnung aus der Windungszahl ergeben würde. Aus demselben Grunde war auch außerhalb der Spule ein ziemlich starkes Magnetfeld vorhanden. Die Ausmessung des Magnetfeldes wurde mit einer Probespule durchgeführt.

Ist x der Abstand von der Elektrode U, so ergaben sich für H (Magnetisierungsstromstärke 1 Amp.) die in der Tab. 1 angegebenen Werte.

Tabelle 1.

x	0	0,5	1,0	4,0	5,5	6,5	7,5	8,5
H	2,60	3,72	4,46	9,67	11,90	13,36	13,36	13,36

Der Abstand der Blende von der Elektrode U war 4,1 cm, der Abstand des Mittelpunktes der Magnetisierungsspule von der Elektrode U war 7,5 cm. In dem in Fig. 1 mit II bezeichneten Raume ändert sich das Magnetfeld, wie aus Tab. 1 zu ersehen ist, nur wenig, es kann für H_0 daher ein mittlerer Wert $H_0 = 12{,}5$ Gauss gesetzt werden.

Das Magnetfeld zwischen U und E steigt fast linear an. Wir können daher $H = Ax + B$ setzen. Setzt man $A = 1{,}79$ und $B = 2{,}65$, so weichen die beobachteten und berechneten Werte für H nur wenig voneinander ab. Dies zeigt Tab. 2.

Tabelle 2.

x	H beob.	H ber.	Differenz
0	2,60	2,65	−0,05
0,5	3,72	3,55	+0,17
1,0	4,46	4,44	+0,02
4,0	9,67	9,81	−0,14

Die Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Werten in Kolumne 4 der Tabelle sind so klein, daß wir für die Auswertung des bestimmten Integrals in Formel (5)

$$H = 1{,}79\,x + 2{,}65$$

setzen können.

Führt man nun in Gleichung (4)

$$y = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \frac{J}{\sqrt{2\,V}} \cdot 41{,}78$$

als Variable ein, so läßt sich y leicht graphisch ermitteln und man erhält für ε/μ die einfache Beziehung:

$$\frac{\varepsilon}{\mu} = \frac{V}{J^2}\, 88 \cdot 10^{-6}. \tag{4a}$$

Bestimmung von ε/μ. — Die Elektrode U bez. der Stanniolleg auf der Rückseite von U war mit dem negativen Pol ıer Influenzmaschine verbunden, deren positiver Pol zur ·de abgeleitet war. Um ein konstantes Potential der Elekıde U zu erzielen, war U mit den Innenbelegen einer Reihe rallel geschalteter Leidener Flaschen und einem Spitzenkamm rbunden. Dem Spitzenkamm gegenüber stand eine Metallıtte, die ebenso wie die Außenbelege der Leidner Flaschen r Erde abgeleitet war.

Da die Intensität der Bogenlampe häufig nicht vollkommen nstant war und bei der Bestimmung der Magnetisierungs·omstärke J für den maximalen Elektrometergang eine Zweiilung des Maximums in den meisten Fällen auftrat, wie sie hon von Lenard bei Metallen beobachtet wurde, so war die ıstimmung des Maximums in vielen Fällen etwas unsicher.

Die Tab. 3 gibt für einige Potentiale V die zugehörige agnetisierungsstromstärke J für den maximalen Elektrometerng und die nach (4a) berechneten Werte von ε/μ.

Tabelle 3.

V (Volt)	J	ε/μ
8100	2,59	$1{,}03 \cdot 10^7$
8900	2,65	$1{,}12 \cdot 10^7$
9500	2,75	$1{,}11 \cdot 10^7$
10000	2,97	$1{,}00 \cdot 10^7$

Einige weitere Versuchsreihen zwischen 8000 und 11000 Volt gaben Werte von derselben Größenordnung. Es traten jedoch ıtunter noch größere Abweichungen zwischen den einzelnen erten von ε/μ auf. Die extremsten Werte bei ca. 30 Beobhtungen lagen zwischen $0{,}96 \cdot 10^7$ und $1{,}20 \cdot 10^7$.

Die Übereinstimmung ist unter den obwaltenden Versuchsdingungen eine überraschend gute, und wir ersehen aus den erten, daß sie innerhalb des Bereiches der bis jetzt gendenen Werte liegen.[1])

1) Der Mittelwert aus sämtlichen Beobachtungen ist $\varepsilon/\mu = 1{,}06 \cdot 10^7$, ıicht also wenig von dem Wert von Lenard ab, der für die Kathodenahlen, die unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes von Metallen sgehen, den Wert $1{,}16 \cdot 10^7$ gefunden hat.

2. Bestimmung von ε/μ für Striktionskathodenstrahlen.

Potentialmessungen[1]) haben gezeigt, daß die Striktionskathodenstrahlen ihre Starrheit nicht einem Potentialabfall an einer bestimmten Stelle verdanken, sondern daß die Kathodenerscheinungen durch den starken Potentialabfall in der engen Röhre bedingt sind. Es kann somit zur Bestimmung des Verhältnisses ε/μ eine Potentialmessung nicht verwandt werden.

Es könnte zunächst scheinen, daß auch die magnetische Ablenkung zu keinem Ziele führen werde. Versuche über die magnetische Ablenkung von Striktionskathodenstrahlen[2]) haben jedoch gezeigt, daß gewisse Strahlen mittlerer Geschwindigkeit ein Maximum der Intensität in dem abgelenkten Strahlenbündel besitzen. Es kann daher die magnetische Ablenkung zur Bestimmung der Größenordnung des Verhältnisses ε/μ verwendet werden. Nun ändert sich aber der Gradient unter dem Einfluß eines transversalen Magnetfeldes ziemlich stark, daher dürfen nur schwache Magnetfelder benutzt werden, da sonst leicht eine Störung in dem Potentialabfall und in der Geschwindigkeit der Strahlen auftritt. Die magnetische Ablenkung gibt

$$r = \frac{\mathfrak{g}}{\mathfrak{H}} \cdot \frac{\mu}{\varepsilon}.$$

Zur Elimination von $\mathfrak{g}$ brauchen wir eine zweite Beziehung und diese kann aus der elektrostatischen Ablenkung gefunden werden. Werden die Kathodenstrahlen durch ein zur Fortpflanzungsrichtung senkrecht stehendes elektrisches Feld $\mathfrak{F}$, das sie längs der Strecke x durchlaufen, abgelenkt, so ist die Ablenkung:

$$y = \frac{\varepsilon}{\mu} \cdot \frac{\mathfrak{F}}{2} \cdot \frac{x^2}{\mathfrak{g}^2}.$$

Wegen der Inhomogenität der Strahlen muß die Ablenkung wieder für die Strahlen mittlerer Geschwindigkeit bestimmt werden, und es empfiehlt sich daher, die Stärke des elektrostatischen Feldes nicht zu groß zu wählen.

Zur Bestimmung des Verhältnisses ε/μ aus elektrostatischer und magnetischer Ablenkung diente eine Röhre von der in

1) l. c. p. 39 ff.
2) l. c. p. 81.

Fig. 2 gegebenen Form. Als Kathode wurde ein Aluminiumdraht K verwandt. Die Verengerung bestand aus zwei Röhren von je 15 cm Länge und einem Durchmesser von 1,0 bez. 0,1 cm. Als Anode A diente eine Zinkplatte mit kreisförmiger Öffnung, durch die die aus der Kapillare austretenden Strahlen

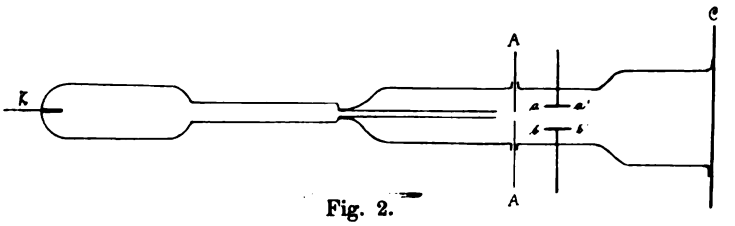


Fig. 2.

hindurchgingen. Die Kapillare war in die Erweiterung des Anodenteiles eingekittet.

Zur magnetischen Ablenkung diente das Feld von zwei Magnetisierungsspulen. Zur elektrostatischen Ablenkung waren hinter der Anode zwei Kondensatorplatten $a\,a'$ und $b\,b'$ eingeführt. Es war $a\,a' = 4{,}9$ cm und $a\,b = 1{,}6$ cm.

Wollte man Kathodenstrahlen erhalten, deren Verlauf in dem Teil hinter der Anode verfolgt werden konnte, so mußte man die empfindliche Entladungsform [1]) wählen und zu sehr tiefen Drucken übergehen. Als Stromquelle diente eine 20 plattige Influenzmaschine.[2]) Die Strahlen dehnten sich mit abnehmendem Druck immer weiter aus und waren schließlich bis zum Ende der Gefäßwand zu verfolgen. Sie riefen jedoch auf dem Schirm C mit Balmainscher Leuchtfarbe kein Leuchten hervor, da sie gegen das Ende der Röhre ziemlich diffus wurden. Nur wenn mitunter eine stark leuchtende Einzelentladung auftrat, dann war ein hell leuchtender Fleck auf dem Schirm zu beobachten. Im rotierenden Spiegel erschien die Entladung vollkommen kontinuierlich, bis auf die zeitweise auftretenden Einzelentladungen. Der Druck, bei dem die Versuche ausgeführt wurden, betrug ungefähr 0,003 mm Hg.

1) l. c. p. 21.

2) Die Influenzmaschine, mit der die Versuche ausgeführt wurden, verdankt Hr. Prof. E. Wiedemann der Liberalität des Elisabeth Thompson-Fund in Boston. Dieselbe wurde mir zu meinen Versuchen in liebenswürdigster Weise überlassen.

Die elektrostatische Ablenkung der Kathodenstrahlen wurde in der Weise ausgeführt, daß die Potentialdifferenz zwischen den Kondensatorplatten so lange gesteigert wurde, bis die Strahlen zum Rand b' der unteren Platte abgelenkt wurden. Wurden die Strahlen dann in entgegengesetzter Richtung bis zum Rand a' abgelenkt, so unterschieden sich die angelegten Potentialdifferenzen nur um sehr wenig. Daher war anzunehmen, daß die unabgelenkten Strahlen das Feld zentral durchsetzten, und es konnte aus beiden Beobachtungen das Mittel genommen werden. Für das elektrische Feld ergab sich $\mathfrak{H} = 27{,}5$ Volt/cm und mithin

$$\text{(I)} \qquad \frac{\mu}{\varepsilon} \mathfrak{g}^2 = 41{,}3 \cdot 10^9,$$

wenn wir das absolute elektromagnetische Maßsystem der Berechnung zugrunde legen.

Da aus den oben erwähnten Gründen für die magnetische Ablenkung nur kleine Feldstärken benutzt werden sollten, so wurde die Ablenkung des Kathodenstrahles bei kleinen Magnetisierungsstromstärken an einer Skala bei $a\,b$ beobachtet und aus den Ablenkungen der Krümmungsradius berechnet. Nun wird allerdings bei den kleinen Ablenkungen ein kleiner Ablesungsfehler einen großen Fehler hervorrufen und die Bestimmung daher ungenau werden, andererseits wird aber der Mittelwert der untereinander abweichenden Beobachtungen immer noch ein richtigeres Resultat geben, als wenn die Potentialverteilung und damit die Starrheit der Strahlen durch das magnetische Feld stark geändert wird.

Die folgende Tab. 4 enthält für drei Magnetisierungsstromstärken den zugehörigen Krümmungsradius, wie er sich als Mittelwert aus mehreren Einzelbeobachtungen ergibt.

Tabelle 4.

J	r	Jr
0,1	37,1	3,71
0,15	23,3	3,50
0,25	14,5	3,63

Wurden die Kathodenstrahlen bis zum unteren Rand von $A\,A$ abgelenkt, so ergab sich für Jr ein Wert von ca. 3,0.

Da die Kathodenstrahlen durch den Anodenfall bei AA eine Beschleunigung erfahren, die bei der letzten Messung in Wegfall kommt, so erklärt sich, daß der Wert für Jr in diesem Falle kleiner gefunden wurde.

Nehmen wir aus den obigen Messungen für die kleinen Magnetisierungsstromstärken den Mittelwert für Jr, so ergibt sich $Jr = 3{,}61$, und da das mittlere Magnetfeld bei dem betreffenden Abstand der Magnetisierungsspulen sich zu 15,5 Gauss ergab, so ist:

$$\frac{\mu}{\varepsilon}\,\vartheta = 55{,}9\,. \tag{II}$$

Aus (I) und (II) folgt:

$$\frac{\varepsilon}{\mu} = 1{,}32\,.\,10^{7}\,.$$

3. Bestimmung von ε/μ für Kathodenstrahlen an der Anode.

A. Skinner[1]) hat gezeigt, daß der Anodenfall wächst, wenn ein Metall längere Zeit im Entladungsrohr als Anode gedient hat. Versuche haben mir gezeigt[2]), daß bei tiefen Drucken der Anodenfall noch weit höhere Werte annehmen kann, als sie von Skinner beobachtet wurden. Dieser hohe Anodenfall muß den negativen Elektrizitätsträgern eine Geschwindigkeit erteilen, die zur Entstehung von Kathodenstrahlen[3]) Veranlassung gibt. In der Tat treten Kathodenstrahlen auf, wenn wir bei dem hohen Anodenfall den Strahlen Gelegenheit zur freien Entwickelung geben, indem wir die Anode mit einer *Öffnung* versehen, aus der die Strahlen ebenso wie die *Kanalstrahlen* an der Kathode austreten. Wir können diese Strahlen als *Kathodenstrahlen an der Anode oder Anodenkanalstrahlen* bezeichnen.

Zu den folgenden Versuchen diente als Anode eine Aluminiumplatte, an der nach langem Stromdurchgang der anormale Anodenfall auftrat. Das Verhältnis ε/μ konnte aus einer

---

1) C. A. Skinner, Inaug.-Dissert. Berlin 1899; Wied. Ann. 68. p. 752. 1899.

2) l. c. p. 75 ff.

3) Die Ansicht, daß an der Anode Kathodenstrahlen entstehen können, wurde auch von E. Gehrcke ausgesprochen (Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 7. p. 63. 1905).

Potentialmessung und aus der *Krümmung der Strahlen im Magnetfeld* bestimmt werden (Gleichung (1) und (2), p. 950).

Das Magnetfeld wurde wieder durch zwei Magnetisierungsspulen erzeugt und mit einer Probespule die Stärke desselben bestimmt. Der Krümmungsradius im Magnetfeld wurde in der Weise ermittelt, daß die Kathodenstrahlen zu einem Halbkreis gebogen wurden und der Durchmesser desselben bestimmt wurde. Tab. 5 enthält einige Werte von J und r für einen Versuch, bei dem $X = 105$ Volt war. Der Versuch wurde angestellt bei einem Druck von 0,05 mm Hg und einer Stromstärke $i = 4{,}75 \cdot 10^{-3}$ Amp.

Tabelle 5.

J	$2r$	Jr
3,9	1,0	1,95
3,0	1,3	1,95
2,5	1,5	1,88

Der Mittelwert ist somit $Jr = 1{,}93$, und da sich

$$H_0 = 18{,}3 \text{ Gauss}$$

ergab, so ist

$$\frac{\varepsilon}{\mu} = 1{,}68 \cdot 10^7.$$

4. Zusammenfassung.

Tab. 6 enthält die Werte von ε/μ, die in den vorhergehenden Abschnitten erhalten wurden.

Tabelle 6.

Emittierender Körper	Erzeugung der Strahlen	$\frac{\varepsilon}{\mu}$
Isolator (Glas) . .	Potentialabfall und ultraviolettes Licht	$0{,}96 \cdot 10^7$—$1{,}20 \cdot 10^7$
Gas	Verengerung des Querschnittes in der positiven Säule	$1{,}32 \cdot 10^7$
Gas	Anormaler Anodenfall	$1{,}68 \cdot 10^7$

Die gefundenen Werte stimmen der Größenordnung nach unter sich und mit den bisher gefundenen Werten überein, und mehr ließ sich unter den obwaltenden Versuchsbedingungen nicht erzielen.

Es dürfte somit ganz allgemein der Satz gelten:

Überall, wo in der Natur Kathodenstrahlen auftreten, ist die Größenordnung von ε/μ dieselbe. Die Bedeutung dieses Satzes liegt darin, daß er den Schluß auf die Einheit des elektrischen Atoms gestattet gegenüber der Vielheit der Atome der Materie.

Ich spreche hier nur von der Größenordnung, da nach den Versuchen von W. Kaufmann[1]) für Strahlen großer Geschwindigkeit das Verhältnis ε/μ von ihrer Geschwindigkeit abhängig gefunden wurde. Diese Abhängigkeit beeinträchtigt jedoch keineswegs die Allgemeingültigkeit des obigen Satzes.

Erlangen, Physikalisches Institut, Juni 1905.

1) W. Kaufmann, Physik. Zeitschr. **4**. p. 54. 1902.

(Eingegangen 3. Juli 1905.)

7. *Die Wärmestrahlung der Metalle; von E. Aschkinass.*

Die spektrale Verteilung der von einem absolut schwarzen Körper ausgestrahlten Energie läßt sich in Übereinstimmung mit der Erfahrung durch die von Hrn. Planck[1]) auf theoretischem Wege abgeleitete Formel

$$E = c_1 \lambda^{-5} \left(e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1 \right)^{-1} \tag{1}$$

darstellen, in welcher E die Intensität der Strahlung von der Wellenlänge λ und der absoluten Temperatur T bedeutet; c_1 und c_2 sind dabei konstante Größen, von denen c_2 den Wert 14600 besitzt, wenn, wie es geschehen soll, 1 μ als Maßeinheit der Wellenlänge benutzt wird. Aus der Planckschen Formel ergeben sich ohne weiteres die drei Grundgesetze der schwarzen Strahlung, nämlich, indem wir mit λ_m die Wellenlänge des der Temperatur T entsprechenden Energiemaximums E_m bezeichnen, erstens das Verschiebungsgesetz:

$$\lambda_m T = \text{const.} = \frac{c_2}{4{,}9651} = 2940, \tag{2}$$

ferner die Beziehung

$$E_m = \text{const.} \, T^5 \tag{3}$$

und schließlich das Stefan-Boltzmannsche Gesetz der Gesamtstrahlung

$$\int_0^\infty E \, d\lambda = \text{const.} \, T^4. \tag{4}$$

Haben wir es nun mit einem *nicht* schwarzen Körper zu tun, so wird von diesem bei der Wellenlänge λ und der Temperatur T eine Strahlung S ausgesandt, die außer von λ und T auch noch von seinem Reflexionsvermögen abhängt, im übrigen aber von keiner weiteren Größe, sofern wir die Festsetzung treffen — und dies möge im folgenden stets vorausgesetzt werden —, daß die Schichtdicke der emittierenden

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 4. p. 553. 1901.

Substanz genügend groß sei, um von den in Betracht kommenden Strahlen keinen merklichen Bruchteil hindurchzulassen. Bezeichnen wir dann mit R das prozentische Reflexionsvermögen des betreffenden Körpers für Strahlen der Wellenlänge λ, so ist nach dem Kirchhoffschen Satze

$$(5) \qquad S = \frac{100 - R}{100} E = c_1 \frac{100 - R}{100} \lambda^{-5} \left(e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1 \right)^{-1}.$$

Hierin ist R eine im allgemeinen unregelmäßige Funktion von λ und T; infolgedessen erscheint es ausgeschlossen, daß für die Strahlung eines nicht schwarzen Körpers *allgemein* gültige Gesetze von der Art der durch Gleichung (2) bis (4) dargestellten Beziehungen bestehen.

Von zuverlässigen Beobachtungen über die Strahlung gewöhnlicher Körper liegt bisher nur ein spärliches Material vor. Am gründlichsten ist die Emission des Platins untersucht worden. Lummer und Kurlbaum bez. Lummer und Pringsheim fanden, daß für dieses Metall innerhalb eines ziemlich weiten Wellenlängen- und Temperaturbereiches, ähnlich wie für den absolut schwarzen Körper, einfache Beziehungen der Größen λ_m, S_m und $\int_0^\infty S\,d\lambda$ zur absoluten Temperatur zutage treten. Daraus kann man bereits entnehmen, daß die funktionelle Abhängigkeit des Reflexionsvermögens des Platins von λ und T innerhalb jener Gültigkeitsgrenzen eine *einfache* Gestalt besitzen muß.

Im folgenden möge nun gezeigt werden, daß sich aus bereits vorliegenden Kenntnissen Strahlungsgesetze von beschränkter Gültigkeit für alle Metalle ableiten lassen.

Aus den Untersuchungen von Hagen und Rubens[1]) hat sich eine einfache Beziehung zwischen der elektrischen Leitungsfähigkeit der Metalle und ihrem Reflexionsvermögen für Strahlen relativ großer Wellenlänge ergeben, eine Gesetzmäßigkeit, zu welcher auch, wie die Herren Drude u. Planck gezeigt haben[2]),

1) E. Hagen und H. Rubens, Ann. d. Phys. 11. p. 873. 1903.

2) P. Drude, Physik des Äthers p. 574. 1894; Verh. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 5. p. 142. 1903; M. Planck, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Berlin 1903. p. 278; vgl. auch E. Cohn, Das elektromagnetische Feld p. 444. 1900.

die Maxwellsche elektromagnetische Theorie des Lichtes führt. Nach den eben genannten Autoren ist nämlich

$$100 - R = \frac{36{,}5}{\sqrt{\lambda}} \sqrt{w}, \tag{6}$$

worin w den spezifischen Ohmschen Widerstand des betreffenden Metalles bedeutet. Betrachten wir nun die Strahlung S eines solchen Metalles lediglich in dem Gebiete des langwelligen Spektrums, in welchem die Gleichung (6) erfüllt wird, so erhalten wir aus (5) und (6) den Ausdruck

$$S = \frac{0{,}365}{\sqrt{\lambda}} \sqrt{w}\, E,$$

also

$$S = c_1 \,.\, 0{,}365 \sqrt{w}\, \lambda^{-5{,}5} \left(e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1\right)^{-1}. \tag{7}$$

Hierin ist w natürlich noch eine Funktion von T.

Beschränken wir unsere Betrachtung ferner auf so tiefe Temperaturen, daß das Energiemaximum S_m selbst noch innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Gleichung (6) fällt, so erhalten wir die spektrale Lage von S_m, indem wir in üblicher Weise $\partial S / \partial \lambda = 0$ setzen, wobei ja die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur nicht in Frage kommt. Es ergibt sich dann zunächst die transzendente Gleichung

$$e^{\frac{c_2}{\lambda_m T}} \left(1 - \frac{c_2}{5{,}5\, \lambda_m T}\right) = 1.$$

Als Lösung dieser Gleichung findet man

$$\frac{c_2}{\lambda_m T} = 5{,}4770;$$

folglich ist

$$\lambda_m T = \frac{14600}{5{,}4770},$$

also

$$\lambda_m T = 2666. \tag{8}$$

Es ergibt sich demnach, daß bei tiefen Temperaturen auch die Metalle ein dem Wienschen analoges Verschiebungsgesetz befolgen, indem das Produkt aus der Wellenlänge des Energiemaximums und der absoluten Temperatur hier gleichfalls eine Konstante darstellt. Während aber der Wert dieser Konstanten für den absolut schwarzen Körper 2940 beträgt,

ist er für die Metalle 2666, so daß bei gleichen Temperaturen das Energiemaximum für die letzteren bei kürzeren Wellen liegt als für den schwarzen Körper. (Das Verhältnis der λ_m für Metalle zu derjenigen für den schwarzen Körper ist gleich 0,91.)

Aus dem Verschiebungsgesetze (8) in Verbindung mit Gleichung (7) folgt nun sofort für die Größe des Energiemaximums S_m:

$$S_m = \frac{c_1 \cdot 0{,}365 \sqrt{w}}{2666^{5{,}5}\,(e^{5{,}4770} - 1)}\, T^{5{,}5},$$

also

$$S_m = c_1 \cdot 2{,}204 \cdot 10^{-22} \sqrt{w}\, T^{5{,}5}. \tag{9}$$

Die Beziehungen (8) und (9) müssen bei genügend langen Wellen (und tiefen Temperaturen) strenge Gültigkeit besitzen.

Wir führen nun noch die weitere Beschränkung ein, daß die Energiemaxima bei so langen Wellen liegen, d. h. die Temperaturen so tief sein mögen, daß diejenige Strahlungsenergie, welche auf die kurzen, schon außerhalb des Gültigkeitsbereiches der Gleichung (6) liegenden, Wellen entfällt — oder doch die Differenz zwischen dieser tatsächlich vorhandenen Energie und der nach Gleichung (7) auch für jene Spektralgebiete berechneten Intensitätswerte — gegenüber der langwelligen Energie vernachlässigt werden kann. In diesem Falle werden wir aus unserer Gleichung (7) einen angenähert richtigen Wert auch für die Gesamtstrahlung erhalten, nämlich

$$\int_0^\infty S\, d\lambda = c_1 \cdot 0{,}365 \sqrt{w} \int_0^\infty \lambda^{-5{,}5} \left(e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1\right)^{-1} d\lambda.$$

Zur Berechnung des Integrals führe man die Substitution

$$\frac{c_2}{\lambda T} = x$$

ein, also

$$d\lambda = -\frac{c_2}{T x^2}\, dx.$$

Es folgt dann

$$\int_0^\infty S\, d\lambda = \frac{c_1 \cdot 0{,}365 \sqrt{w}\, T^{4{,}5}}{c_2^{4{,}5}} \int_0^\infty \frac{x^{3{,}5}\, dx}{e^x - 1}.$$

Bezeichnen wir das Integral auf der rechten Seite mit Z, so erhalten wir durch Reihenentwickelung

$$Z = \int_0^\infty x^{3,5}(e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \ldots)\,dx.$$

Hieraus ergibt sich weiter

$$Z = \int_0^\infty x^{3,5}\,e^{-x}\,dx\left(1 + \frac{1}{2^{4,5}} + \frac{1}{3^{4,5}} + \ldots\right),$$

also

$$Z = 1{,}0547 \int_0^\infty x^{3,5}\,e^{-x}\,dx.$$

Somit haben wir das obige Integral auf ein Eulersches Integral zweiter Gattung, nämlich auf die Gammafunktion des Argumentes 4,5, zurückgeführt, so daß wir schreiben können

$$Z = 1{,}0547\,\Gamma(4{,}5).$$

Nach einem bekannten Satze aus der Theorie der Γ-Funktionen ist nun

$$\Gamma(4{,}5) = \frac{\sqrt{\pi}}{2^7}\,\frac{\Gamma(8)}{\Gamma(4)} = \frac{\sqrt{\pi}}{2^7}\,\frac{7!}{3!},$$

folglich

$$Z = 1{,}0547\,\frac{\sqrt{\pi}}{2^7}\,\frac{7!}{3!} = 12{,}2680$$

und demnach ergibt sich für die gesuchte Gesamtstrahlung

$$\int_0^\infty S\,d\lambda = \frac{c_1 \cdot 0{,}365\,\sqrt{w}\,T^{4,5}}{c_2^{4,5}}\,12{,}2680,$$

also

$$\int_0^\infty S\,d\lambda = c_1 \cdot 8{,}156 \cdot 10^{-19}\,\sqrt{w}\,T^{4,5}. \tag{10}$$

Die Gleichungen (8), (9) und (10) enthalten die für alle Metalle bei tiefen Temperaturen gültigen Strahlungsgesetze. Was zunächst das Verschiebungsgesetz (8) anbelangt, so zeigt es eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit den Resultaten

der Lummer-Pringsheimschen Untersuchungen[1]) über die Energieverteilung im Spektrum des blanken Platins. Diese Messungen erstreckten sich auf ein Temperaturintervall von 802—1845° abs., wobei die Lage des Energiemaximums von 3,2 μ bis 1,4 μ wanderte, und ergaben das Verschiebungsgesetz

$$\lambda_m T = \text{const.} = 2630.$$

Der Zahlenwert dieses Produktes variierte innerhalb des angegebenen Beobachtungsbereiches zwischen 2570 und 2690, ohne jedoch einen regelmäßigen Gang mit der Temperatur erkennen zu lassen. Die Übereinstimmung mit unserem theoretisch gefundenen Werte 2666 ist daher als vollkommen zu betrachten. Das Spektralgebiet, auf welches sich jene experimentellen Beobachtungen beziehen, liegt nun aber schon ziemlich weit außerhalb des Bereiches, für das die Voraussetzungen unserer Theorie erfüllt zu sein schienen. Damit die Verschiebung der Energiemaxima streng nach Maßgabe der Gleichung (8) vor sich gehe, ist es ja erforderlich, daß die Absorption $(100 - R)$ umgekehrt proportional der Wurzel aus der Wellenlänge verlaufe.[2]) Aus den Beobachtungen von Hagen und Rubens[3]) geht aber hervor, daß diese Bedingung zwischen 1,4 und 3,2 μ auch beim Platin keineswegs erfüllt ist. Allerdings ist zu beachten, daß jene Hagen-Rubensschen Reflexionsmessungen sich sämtlich nur auf Zimmertemperatur beziehen; für die Lage der Energiemaxima kommt es aber darauf an, welche spektrale Verteilung die Reflexion bei der Temperatur des strahlenden Körpers besitzt. Es läßt sich daher wohl die Schlußfolgerung ziehen, daß sich das Reflexionsvermögen im kurzwelligen Teile des ultraroten Spektrums in der Weise mit

1) O. Lummer u. E. Pringsheim, Verh. d. Deutschen Physik. Gesellsch. zu Berlin 1. p. 215. 1899.

2) Man kann auch rückwärts aus der auf experimentellem Wege von Lummer und Pringsheim gefundenen Beziehung $\lambda_m T = 2630$ den Zusammenhang zwischen $100 - R$ und λ berechnen, indem man von dem Ansatz

$$S = \frac{100 - R}{100} E = f(\lambda) E$$

ausgeht. Man findet dann sehr leicht, daß $f(\lambda)$ — bei konstanter Temperatur — sehr nahe proportional $1/\sqrt{\lambda}$ sein muß, falls $\lambda_m T = 2630$ ist.

3) E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 8. p. 1. 1902.

der Temperatur ändert, daß das Produkt $(100 - R)\sqrt{\lambda}$ daselbst bei höheren Temperaturen weniger stark mit λ variiert als bei Zimmertemperatur. Freilich kommt aber noch der Umstand hinzu, daß die Lage der Energiemaxima gegen geringe Schwankungen des Reflexionsvermögens überhaupt ziemlich unempfindlich ist.

Die Gleichungen (9) und (10) enthalten noch nicht die vollständigen Beziehungen zwischen maximaler Energie bez. Gesamtstrahlung und Temperatur; denn der spezifische Widerstand w, der in diesen Formeln und auch in Gleichung (7) auftritt, ist ja selbst noch eine Funktion von T.[1]) In erster

1) Man kann die oben bezeichneten Formeln offenbar zur Berechnung spezieller Fälle benutzen, wenn die Größe des spezifischen Widerstandes auch für die in Frage kommenden Temperaturen bekannt ist. Hagen und Rubens haben in ihrer schon zitierten Arbeit behufs Richtigstellung älterer, ersichtlich fehlerhafter, Messungen von O. Wiedeburg gelegentlich auch die Gesamtstrahlung einiger Metalle, nämlich von Silber, Platin, Stahl und Manganin, bei 100° C. miteinander verglichen. Für diese Temperatur liegt das Energiemaximum zwischen 7 und 8 μ, d. h. der wesentliche Teil der Gesamtstrahlung in einem Spektralgebiete, in welchem sich die Beziehung

$$100 - R = \frac{0{,}365}{\sqrt{\lambda}}\sqrt{w}$$

in den meisten Fällen noch einigermaßen erfüllt zeigt. Da die Verfasser in derselben Arbeit auch die spezifischen Widerstände der von ihnen benutzten Metalle und deren Temperaturkoeffizienten mitteilen, so habe ich versucht, die oben für die Gesamtstrahlung abgeleitete Gleichung (10) auf jene Messungsergebnisse anzuwenden. Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß bei den Messungen ein Schirm von Zimmertemperatur (18° C.) benutzt wurde, müßten die für die einzelnen Metalle beobachteten Werte gemäß unserer Formel der Größe

$$\sqrt{w_{373°}}\,373^{4{,}5} - \sqrt{w_{291°}}\,291^{4{,}5}$$

proportional sein. Dieser Ausdruck liefert, wenn wir den für Manganin hiernach berechneten Wert gleich 1 setzen, folgende relative Strahlungsintensitäten (vgl. unter „berechnet"). Die zweite Reihe enthält (unter „beobachtet")

	Silber	Platin	Stahl	Manganin
berechnet	0,23	0,58	0,79	1
beobachtet	0,12	0,58	0,83	1

die entsprechenden von Hagen und Rubens (Ann. d. Phys. 11. p. 888.

Annäherung kann man nun bekanntlich den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes der reinen Metalle dem Ausdehnungskoeffizienten der permanenten Gase gleichsetzen, so daß sich ihr spezifischer Widerstand w bei einer beliebigen absoluten Temperatur T zu

$$w = w_0 \frac{T}{273} \tag{11}$$

ergibt, wenn unter w_0 der spezifische Widerstand bei 0° C. verstanden wird.

Streng genommen ist der Temperaturkoeffizient ja allerdings weder für alle Metalle der gleiche, noch auch innerhalb weiter Temperaturintervalle für ein und denselben Leiter konstant. Man darf indessen den Fehler, den man begeht, indem man den Widerstand nach jener angenäherten Beziehung zur absoluten Temperatur berechnet, nicht überschätzen. Die genauesten Beobachtungen über die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur sind für Platin angestellt worden. So gibt u. a. Holborn[1]) eine zweikonstantige Formel an, durch welche sich seine diesbezüglichen Messungen zwischen 0 und 500° C. vorzüglich darstellen lassen. Berechnet man nun den Wert von $\sqrt{w}$ — in allen unseren Strahlungsformeln tritt ja niemals der Widerstand selbst, sondern nur die Wurzel aus w auf — einerseits nach Gleichung (11) und andererseits nach der empirischen Formel von Holborn, so bleiben die Differenzen dieser Wertepaare bis zu der höchsten Temperatur (500° C.), bei welcher Messungen angestellt worden sind, unter-

1903) experimentell ermittelten Werte (wiederum auf die Strahlung von Manganin als Einheit bezogen). Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung für Platin und Stahl eine vorzügliche, während sich freilich für Silber eine bedeutende Diskrepanz zeigt. Auch die Reflexionsmessungen derselben Autoren lassen erkennen, daß von jenen Metallen sich in der Gegend von 7—8 μ das Silber am schlechtesten der Beziehung

$$\frac{(100 - R)\sqrt{\lambda}}{\sqrt{w}} = \text{konst.}$$

fügt. Immerhin wäre aber auch nach den Reflexionsbeobachtungen der Herren Hagen und Rubens ein höherer Wert als 0,12 für die relative Strahlungsintensität des Silbers zu erwarten gewesen; doch mag wohl den Emissionsmessungen eine größere Sicherheit zukommen.

1) L. Holborn, Ann. d. Phys. 6. p. 242. 1901.

halb 1 Proz. Auch für Temperaturen weit unter 0° C. ergeben sich aus Gleichung (11) für $\sqrt{w}$ Werte, die bis auf wenige Prozente mit den vorliegenden Beobachtungen übereinstimmen. Ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei den anderen Metallen, soweit uns für solche schon das erforderliche Beobachtungsmaterial zur Verfügung steht. Wie groß die Fehler bei sehr hohen Temperaturen werden, läßt sich einstweilen nicht übersehen, da diesbezügliche zuverlässige Beobachtungen noch vollständig fehlen. Die Mehrzahl unserer Betrachtungen sollte sich ja aber ohnedies auf mäßige Temperaturen beschränken.

Führen wir nun die Beziehung (11) in unsere Strahlungsformeln ein, so erhalten wir zunächst aus Gleichung (7) für die bei irgend einer Temperatur und Wellenlänge — natürlich wieder innerhalb des beschränkten Geltungsbereiches — von einem Metall emittierte Energie den Ausdruck

$$S = c_1 \cdot 0{,}0221 \sqrt{w_0} \sqrt{T} \lambda^{-5{,}5} \left(e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1 \right)^{-1}. \tag{12}$$

Ferner ergibt sich aus Gleichung (9) für das Energiemaximum

$$S_m = c_1 \cdot 1{,}334 \cdot 10^{-23} \sqrt{w_0}\, T^6 \tag{13}$$

und aus Gleichung (10) für die Gesamtstrahlung

$$\int_0^\infty S\, d\lambda = c_1 \cdot 4{,}936 \cdot 10^{-20} \sqrt{w_0}\, T^5. \tag{14}$$

Bei der Emission der reinen Metalle ist demnach bei relativ niedrigen Temperaturen die *Maximalenergie der sechsten* und *die Gesamtstrahlung der fünften Potenz der absoluten Temperatur* (und beide der Wurzel aus den spezifischen Widerständen der betreffenden Strahlungsquellen) proportional. Das sind nun wieder dieselben Beziehungen, die sich auf empirischem Wege für die Strahlung des Platins bereits früher ergeben haben. Lummer und Kurlbaum[1]) fanden nämlich, daß die Gesamtemission dieses Metalles innerhalb des Temperaturintervalles von 700—1800° abs. mit der fünften Potenz der absoluten Temperatur fortschreitet, und die Versuche von

1) O. Lummer u. F. Kurlbaum, Verh. d. Physik. Gesellsch. zu Berlin 17. p. 106. 1898.

Lummer und Pringsheim[1]) führten zu dem Resultate, daß die Energiemaxima des Platins zwischen 800 und 1850° abs. der sechsten Potenz von T proportional seien. Wir begegnen hier also analogen Verhältnissen wie bei dem Verschiebungsgesetze (8), indem wir sehen, daß die für relativ niedrige Temperaturen abgeleiteten Strahlungsgesetze (13) und (14) noch innerhalb recht weiter Temperaturgrenzen — wenigstens bei Platin — erfüllt werden. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß dies auch für die meisten anderen reinen Metalle zutreffen wird. Starke Abweichungen dürften dagegen schon für tiefe Temperaturen bei solchen Legierungen zu erwarten sein, die, wie z. B. Manganin, einen außerordentlich kleinen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes besitzen. Es kann ferner keinem Zweifel unterliegen, daß bei den hohen Temperaturen der Lummer-Kurlbaum-Pringsheimschen Beobachtungen den Gesetzen (13) und (14) keine *absolute* Genauigkeit zukommt. Auch den genannten Autoren zufolge handelt es sich hier nur um angenähert gültige Beziehungen.

Wir wollen nun noch die Strahlung des absolut schwarzen Körpers mit derjenigen der Metalle, wie sie sich aus den obigen Entwickelungen ergeben hat, vergleichen. Aus (1) und (12) erhalten wir

$$\frac{E}{S} = \frac{1}{0{,}0221\sqrt{w_0}} \frac{\sqrt{\lambda}}{\sqrt{T}}. \tag{15}$$

Die Metalle werden hiernach um so „schwärzer", je höher ihre Temperatur steigt. Selbstverständlich gilt auch die letzte Gleichung nur bis zu einer gewissen Temperaturgrenze, da ja der Quotient E/S niemals kleiner als 1 werden kann.

Da sich ferner E_m und $\int E\,d\lambda$ zahlenmäßig aus der Planckschen Formel (1) der Energieverteilung berechnen läßt — es ist nämlich

$$E_m = \frac{1}{2940^5\,(e^{4{,}9651}-1)}\,T^5 = c_1 \,.\, 3{,}196\,.\,10^{-20}\,T^5 \tag{16}$$

und

$$\int_0^\infty E\,d\lambda = \frac{c_1}{c_2^4}\,6{,}4938\,T^4 = c_1\,.\,1{,}429\,.\,10^{-16}\,T^4\ —, \tag{17}$$

1) O. Lummer u. E. Pringsheim, Verh. d. Deutschen Physik. Gesellsch. zu Berlin 1. p. 215. 1899.

so ergeben sich aus (13) und (14) in Verbindung mit diesen Werten folgende Ausdrücke für die Verhältnisse der Energiemaxima bez. der Gesamtstrahlungen des absolut schwarzen Körpers und eines Metalles:

$$\frac{E_m}{S_m} = \frac{2396}{\sqrt{w_0}\, T} \tag{18}$$

und

$$\frac{\int_0^\infty E\, d\lambda}{\int_0^\infty S\, d\lambda} = \frac{2895}{\sqrt{w_0}\, T}. \tag{19}$$

Jeder dieser beiden Quotienten ist also der absoluten Temperatur umgekehrt proportional.

Lummer und Kurlbaum haben die Gesamtstrahlung des blanken Platins mit der des schwarzen Körpers bei verschiedenen, relativ hohen, Temperaturen unmittelbar miteinander verglichen. Sie geben in ihrer Mitteilung[1]) Zahlenwerte an für die Größen

$$\frac{\varepsilon}{T_2^4 - T_1^4} \quad \text{und} \quad \frac{\sigma}{T_2^4 - T_1^4},$$

wobei T_1 die Temperatur des Bolometers (290° abs.) und T_2 diejenige der Strahlungsquelle, ε die relative Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers, σ diejenige des Metalles gegen das Bolometer bedeutet. Man braucht also die zusammengehörigen jener Wertepaare nur durcheinander zu dividieren, um die Größe ε/σ aus den Beobachtungen zu erhalten. Da sich die Größe $\varepsilon/T_2^4 - T_1^4$ im Einklange mit dem Stefan-Boltzmannschen Gesetze bis auf durchschnittlich 1 Proz. als konstant erweist, so habe ich ihren Mittelwert zur Berechnung jener Quotienten benutzt. Die so gewonnenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle unter „ε/σ beob." nebst den zugehörigen absoluten Temperaturen zusammengestellt.

Da ich gezeigt hatte, daß die Resultate unserer theoretischen Betrachtungen in mehrfacher Hinsicht auch noch bei hohen Temperaturen mit den Beobachtungen an Platin über-

1) O. Lummer u. F. Kurlbaum, Verh. d. Deutschen Physik. Gesellsch. zu Berlin 17. p. 106. 1898.

einstimmen, so erschien es von Interesse, zu prüfen, inwieweit eine Übereinstimmung etwa auch in quantitativer Beziehung vorhanden wäre. Es wurden daher die Quotienten ε/σ für die Temperaturen der Lummer-Kurlbaumschen Messungen nach unseren oben abgeleiteten Formeln berechnet. Für die höchsten Temperaturen kann man zu diesem Zwecke offenbar die Gleichung (19) selbst benutzen, da man in diesen Fällen die relative Strahlung der absoluten Strahlung gleich setzen darf. Allgemein wird jedoch

$$\frac{\varepsilon}{\sigma} = \frac{\left[\int_0^\infty E\,d\lambda\right]_{T_2} - \left[\int_0^\infty E\,d\lambda\right]_{T_1}}{\left[\int_0^\infty S\,d\lambda\right]_{T_2} - \left[\int_0^\infty S\,d\lambda\right]_{T_1}}$$

zu setzen sein. Daher ergibt sich

$$\frac{\varepsilon}{\sigma} = \frac{2895}{\sqrt{w_0}} \frac{T_2^4 - T_1^4}{T_2^5 - T_1^5}.$$

Setzen wir hierin noch für w_0 den spezifischen Widerstand des reinen Platins — $w_0 = 0{,}108$ — ein, so wird für dieses Metall

$$\frac{\varepsilon}{\sigma} = 8810 \frac{T_2^4 - T_1^4}{T_2^5 - T_1^5}.$$

Nach dieser Formel sind (für $T_1 = 290$) die in der Tabelle unter „ε/σ ber." verzeichneten Werte berechnet worden.

T_2	$\frac{\varepsilon}{\sigma}$ beob.	$\frac{\varepsilon}{\sigma}$ ber.
492	25,5	16,9
654	16,7	13,2
795	13,4	10,9
1108	9,0	7,9
1481	6,5	5,9
1761	5,6	5,0

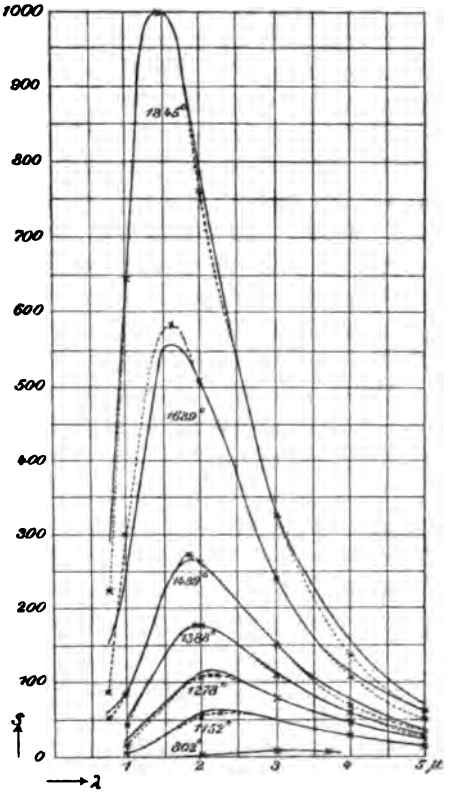
Die beiden Zahlenreihen lassen erkennen, daß unsere Theorie zum mindesten der Größenordnung nach den tatsächlichen Verhältnissen in befriedigender Weise gerecht wird. Bei den höchsten Temperaturen ist die Übereinstimmung zwischen

den beobachteten und den berechneten Werten sogar weit besser, als zunächst erwartet werden konnte. Auffällig ist allerdings, daß die Abweichungen gerade bei den tiefsten Temperaturen, insbesondere bei $T_2 = 492$, so groß werden. Dafür läßt sich, falls die Beobachtungen fehlerfrei sind, ein Grund kaum erkennen. Für 492° abs. liegt das Energiemaximum der schwarzen Strahlung bei 6 μ. In dieser Gegend zeigt sich beim Platin die Beziehung (6) zwischen Reflexion und Wellenlänge in erster Annäherung noch ziemlich gut erfüllt. Soweit aber hier und zumal bei kürzeren Wellen Abweichungen vorhanden sind, liefert die Berechnung nach Gleichung (6) für $100 - R$ (wenigstens bei Zimmertemperatur, für die allein Beobachtungen vorliegen) stets zu kleine Werte.[1]) Man dürfte demnach wohl erwarten, daß „ε/σ ber." einen etwas zu großen, aber nicht einen zu kleinen Wert bei $T_2 = 492$ ergeben würde. Ebenso ist es nach den früheren Darlegungen ausgeschlossen, daß jene beträchtliche Diskrepanz von der Benutzung der nur angenähert richtigen Beziehung des Widerstandes zur Temperatur herrühren könnte. Wäre ferner das bei den Versuchen benutzte Platin nicht rein gewesen, so würde jedenfalls sein spezifischer Widerstand nicht gleich 0,108 sein, sondern einen höheren Wert besitzen. Auch das könnte nur zur Folge haben, daß „ε/σ ber." gegenüber den beobachteten Zahlen zu groß ausgefallen wäre. Man könnte schließlich noch daran denken, daß die Oberfläche des strahlenden Platinbleches nicht völlig blank gewesen wäre. Dann hätte die Beobachtung einen zu hohen Wert für σ gegeben, „ε/σ ber." würde daher auch in diesem Falle höchstens zu groß erscheinen können. Mag immerhin ein Teil der Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung der Theorie zur Last fallen, so möchte ich es unter diesen Umständen doch nicht für ausgeschlossen halten, daß bei den tiefsten Temperaturen die beobachteten Werte jener Quotienten zu hoch ausgefallen sind, d. h. daß die Platinstrahlung als zu klein gemessen worden ist. Die Emission der blanken Metalle ist ja bei jenen Temperaturen in der Tat außerordentlich gering, und ihre Messung daher sehr leicht Fehlern ausgesetzt. Freilich geht aber die Tendenz solcher

1) Vgl. E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 8. p. 1. 1902; 11. p. 873. 1903.

Fehler im allgemeinen gerade dahin, die Strahlungswerte zu groß erscheinen zu lassen.[1])

Die Gesetze (13) und (14) für die Maximalenergie und die Gesamtstrahlung, wie auch das Verschiebungsgesetz (8), sind notwendige Konsequenzen der oben abgeleiteten Spektralformel (12). Die spektrale Verteilung der Energie in der Emission des blanken Platins ist von Lummer und Pringsheim für die absoluten Temperaturen 802, 1152, 1278, 1388, 1489, 1689 und 1845° auf experimentellem Wege festgestellt worden.[2]) Trotz des Mangels einer für diese Temperaturgrade gültigen theoretischen Grundlage der Gleichung (12) habe ich, ermutigt durch die weitgehende Übereinstimmung der übrigen Rechnungsergebnisse mit den Beobachtungen, auch die Energieverteilung für die Platinstrahlung bei den genannten Temperaturen nach der Formel (12) zahlenmäßig berechnet. Der höchste Energiewert, also das Strahlungsmaximum bei 1845° wurde gleich 1000 gesetzt. Lummer und Pringsheim geben ihre Messungsresultate in einem Kurvenblatte wieder. Diesem entnahm ich die von ihnen beobachteten Zahlen und setzte auch hier die Größe des Strahlungsmaximums bei 1845° gleich 1000. Die Resultate der Rechnung und der Lummer-Pringsheimschen Beob-



1) Vgl. auch F. Kurlbaum, Wied. Ann. **67**. p. 846. 1899.

2) O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. zu Berlin **1**. p. 215. 1899.

achtungen sind in der Figur graphisch dargestellt. Die ausgezogenen Kurven geben die Messungen der genannten Autoren wieder, und die aus Gleichung (12) berechnete Energieverteilung ist, soweit sie nicht mit den Beobachtungen zusammenfällt, durch gestrichelte Kurven bezeichnet. Der größeren Deutlichkeit halber sind die berechneten Werte noch durch Kreuze markiert.

Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist, wie man sieht, auch noch bei diesen kleinen Wellenlängen und hohen Temperaturen eine wohlbefriedigende. Es ergibt sich demnach, daß die Energieverteilung des blanken Platins in ziemlich weitgehender Annäherung durch die Formel (12) dargestellt wird, und wahrscheinlich wird sich diese Gleichung auch auf die übrigen reinen Metalle mit ähnlichem Erfolge anwenden lassen.

Im sichtbaren Teile des Spektrums können unsere Formeln natürlich nicht zu Recht bestehen. Denn abgesehen von den übrigen Einschränkungen enthalten sie eine Abhängigkeit des Absorptionsvermögens $100 - R/100$ von der Temperatur. Die Beobachtungen von Zeeman[1]), Königsberger[2]), Holborn und Henning[3]) u. a. haben aber gezeigt, daß die optischen Konstanten der Metalle im sichtbaren Spektrum von der Temperatur unabhängig sind. Daß sich dessenungeachtet ein so weiter Geltungsbereich unserer Gleichungen ergibt, hat seinen Grund darin, daß einerseits bei tiefen Temperaturen die sichtbare Strahlung überhaupt nicht ins Gewicht fällt, und daß andererseits bei hohen Temperaturen der Fehler, den wir begehen, indem wir für $T =$ konst. *ausnahmslos* von der Beziehung

$$100 - R = \frac{\text{konst.}}{\sqrt{\lambda}}$$

Gebrauch machen, durch den zweiten Fehler, der darin liegt, daß wir die Absorption in allen Fällen der Größe $\sqrt{T}$ pro-

1) P. Zeeman, Commun. from the labor. of Leiden 1895; Arch. Néerl. 4. p. 314. 1900.

2) J. Königsberger, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. zu Berlin 1. p. 247. 1899.

3) L. Holborn u. F. Henning, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1905. p. 311.

portional setzen, zum großen Teile kompensiert wird.[1]) Ähnlich würden sich die Dinge im kurzwelligen Bezirke des ultraroten Spektrums gestalten, falls dort die Absorption mit steigender Temperatur langsam zunimmt. Beobachtungen liegen hierüber noch nicht vor. Wir sind erst wieder im Gebiete der langen Wellen über die Abhängigkeit des Absorptionsvermögens von der Temperatur unterrichtet: denn hier ist $100 - R$ streng proportional $\sqrt{w}$.

Daß die Energieverteilung im Spektrum des blanken Platins ihrem Charakter nach unserer Formel (12) entspricht, läßt sich noch aus einem anderen Umstande erkennen. Solange der Wert des Produktes λT nicht größer ist als ungefähr 3000 (d. h. bei relativ kurzen Wellen) kann man bekanntlich zur Darstellung der schwarzen Strahlung E statt der Planckschen Formel (1) mit gleichem Erfolge die Wiensche Spektralgleichung

$$E = c_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}$$

benutzen. Bei konstanter Wellenlänge läßt sich in diesen Fällen die Abhängigkeit der Strahlung von der Temperatur am besten aus der Funktion $\log E$ erkennen. Für diese letztere ergibt sich aber aus der Wienschen Gleichung

$$\log E = \gamma_1 - \frac{\gamma_2}{T},$$

wenn mit γ_1 und γ_2 konstante Größen bezeichnet werden. In Übereinstimmung mit dieser Relation haben auch die Beobachtungen gezeigt, daß wenn man zur Veranschaulichung der isochromatischen Kurven den Logarithmus der Energie als

1) So ist beispielsweise das prozentische Absorptionsvermögen des Platins, $100 - R$, im sichtbaren Rot bei der Wellenlänge $\lambda = 0{,}65\ \mu$ nach Hagen u. Rubens bei Zimmertemperatur gleich 34, und dieser Wert erweist sich nach den Beobachtungen von Holborn u. Henning auch noch bei einer Temperatur von 1800° abs. als gültig. (Bei 2000° abs. liegt bereits der Schmelzpunkt des Metalles.) Nach der Formel

$$100 - R = \frac{36{,}5\sqrt{w_0}}{\sqrt{\lambda}}\sqrt{\frac{T}{273}}$$

erhält man nun für $T = 273°$ (0° C.) den Wert $100 - R = 15$, also eine ganz falsche Zahl, dagegen ergibt sich in derselben Weise für $T = 1800°$ $100 - R = 38$. Dabei ist es offenbar günstig, daß in jener Formel die Absorption nur als der *Wurzel* aus der Temperatur proportional erscheint.

Funktion der reziproken absoluten Temperatur graphisch darstellt, im Falle des schwarzen Körpers bei kurzen Wellenlängen gerade Linien erhalten werden. Lummer und Pringsheim weisen aber darauf hin, daß die analogen Isochromaten des blanken Platins — $\log S = f(1/T)$ — nicht geradlinig verlaufen, sondern „eine deutliche Krümmung (konvex zur $1/T$-Achse) zeigen, die nach den höheren Temperaturen hin relativ schnell zunimmt".[1])

Ersetzen wir nun auch in unserer Strahlungsgleichung der Metalle den Planckschen durch den Wienschen Ausdruck, so ändert sich Gleichung (12) in

$$S = c_1 \cdot 0{,}0221 \sqrt{w_0}\, \sqrt{T}\, \lambda^{-5{,}5}\, e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}. \tag{20}$$

In dem Falle $\lambda =$ konst. ergibt sich hieraus

$$\log S = \delta_1 - \frac{\delta_2}{T} + \tfrac{1}{2} \log T, \tag{21}$$

worin δ_1 und δ_2 Konstanten darstellen. Diese Gleichung sagt aus, daß die Funktion $\log S$ gegen die $1/T$-Achse konvex gekrümmt ist, und daß die Krümmung mit steigender Temperatur zunimmt; sie führt also gerade zu demselben Resultate, das sich aus den Beobachtungen am Platin ergeben hatte.

Aus dem zuletzt erwähnten Ergebnisse der Lummer-Pringsheimschen Versuche kann man auch umgekehrt ohne weiteres die Schlußfolgerung ziehen, daß das Reflexionsvermögen des Platins im ersten Teile des ultraroten Spektralgebietes mit steigender Temperatur abnehmen muß.

Den vorstehenden Betrachtungen ist zu entnehmen, daß die Strahlung der Metalle im Sinne der elektromagnetischen Lichttheorie zu einem erheblichen Betrage durch ihr elektrisches Leitvermögen bestimmt wird, und daß die bereits früher für die Emission des Platins auf experimentellem Wege gefundenen Gesetze innerhalb gewisser Grenzen auch für die übrigen reinen Metalle Gültigkeit besitzen müssen.

Charlottenburg, Physik. Inst. d. Techn. Hochschule,
Juli 1905.

1) O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. zu Berlin **1.** p. 229. 1899.

(Eingegangen 20. Juli 1905.)

8. *Über die Reflexion der Kathodenstrahlen an dünnen Metallblättchen.*

Nach Versuchen von S. Williams mitgeteilt von E. Warburg.

(Der Berl. Akad. vorgelegt am 27. April 1905.)

§ 1. Von der Stelle, an welcher die Oberfläche eines Körpers von Kathodenstrahlen getroffen wird, gehen nach allen Richtungen hin Kathodenstrahlen aus. Dieses Phänomen, welches als Reflexion der Kathodenstrahlen bezeichnet wird, kann man sich wohl am einfachsten so vorstellen, daß die Elektronen, nachdem sie teils mehr teils weniger tief in den Körper eingedrungen sind, von den Körpermolekülen zurückgeworfen werden.[1]) Hr. J. J. Thomson[2]) nimmt hingegen an, daß der größte Teil der reflektierten Strahlen aus Elektronen gebildet wird, welche durch den Stoß der auffallenden Elektronen aus den Körpermolekülen frei gemacht werden.

Wie dem auch sein mag, so ist es jedenfalls von Interesse, zu untersuchen, wie dick die an der Oberfläche liegende Schicht ist, in welcher der Vorgang der Reflexion sich abspielt. Darüber haben Versuche des Hrn. Williams über die Reflexion der Kathodenstrahlen an dünnen Metallblättchen einigen Aufschluß gegeben, Versuche, über welche hier zu berichten ich mir erlaube.

§ 2. Fig. 1 zeigt den benutzten Apparat. K_I, K_{II} sind zwei gleiche zur Erde abgeleitete Aluminiumkathoden, r_I, r_{II} zwei Reflektoren, die als Anoden dienen, r_I eine dicke Platte, r_{II} ein dünnes Blättchen aus demselben Metall. Die einfallenden Kathodenstrahlen sind, was wichtig ist, senkrecht zur Reflektoroberfläche gerichtet. Die von r_I und r_{II} reflektierten Strahlen passieren je zwei Diaphragmen s_I, s_I' und s_{II}, s_{II}', 1 mm lang, 6 mm breit, so daß auf dem Fluoreszenzschirm S

1) E. Warburg, Verh. der Deutsch. Physik. Ges. 1904. p. 9.

2) J. J. Thomson, Conduction of electricity through gases p. 509. Cambridge 1903.

zwei helle Flecke f_I, f_{II} entstehen, deren einer von r_I, deren anderer von r_{II} herrührt. Sofern der Apparat um die Achse AA' symmetrisch ist, kann man aus der relativen Helligkeit von f_I und f_{II} die relativen Reflexionskoeffizienten von r_I und r_{II} ermitteln. Hierbei ist vorausgesetzt, daß die Stromstärken, mithin auch die Kathodenstrahlen, in I und II die gleiche

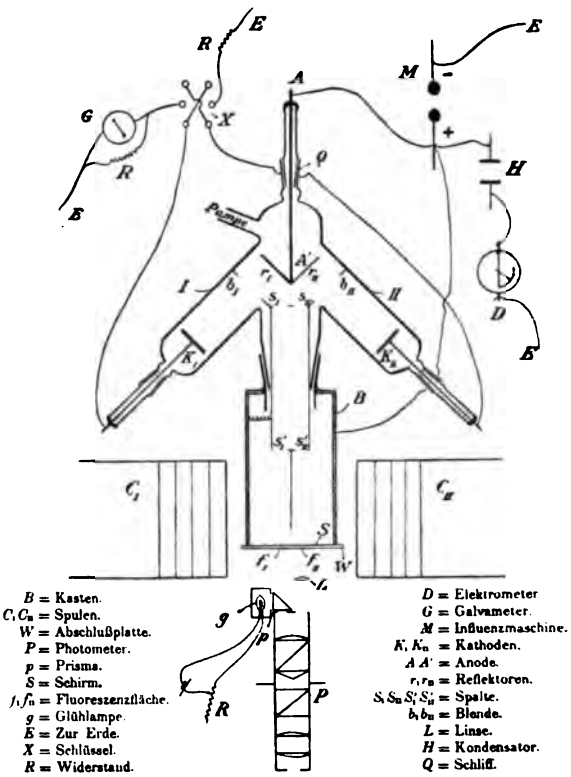


Fig. 1.

Intensität besitzen. Reflektiert nun r_{II} stärker als r_I, so gelangen in II mehr reflektierte Kathodenstrahlen als in I, wodurch vermöge der ionisierenden Wirkung der Strahlen der Strom in II stärker als in I wird. Dies ist z. B. der Fall, wenn r_{II} eine Kupferplatte, r_I eine Aluminiumplatte ist, und wird durch das Galvanometer G erkannt, durch welches man mittels des Schlüssels X sukzessive den von K_I und K_{II} kommen-

den Strom hindurchschickt. Dabei geht der Strom immer gleichzeitig durch I und II über gleiche Widerstände zur Erde.

Die genannte Fehlerquelle wurde praktisch dadurch beseitigt, daß man bei b_1 und b_2 Schirme mit schmalen Spalten einsetzte, so daß die durch s_I, s_I' und s_{II}, s_{II}' gelangenden Strahlen von den Projektionen der 1 mm langen, 15 mm breiten Spalte in b_I und b_{II} auf die bezüglichen Reflektoren r_I und r_{II} herkamen. Dies beeinträchtigte die Helligkeit der Flecke f_I und f_{II} nicht wesentlich, während der größte Teil der reflektierten Kathodenstrahlen von den Röhren I und II abgehalten war. Man eliminierte jede weitere Unsymmetrie, indem man die Beobachtung nach Umlegung der Reflektoren r_I und r_{II} um 180° mittels des Schliffes Q wiederholte.

Der gewünschte Grad der Luftverdünnung wurde, nach Vorpumpen mit einer Sprengelpumpe, nach Dewar[1]) durch einen Behälter mit Kokusnußkohle in einem Bade von flüssiger Luft leicht und bequem hergestellt.

Zur Erzeugung der auffallenden homogenen Kathodenstrahlen diente eine 20plattige Töplersche Influenzmaschine.

§ 3. War nun r_I eine dicke Aluminiumplatte, r_{II} ein 0,53 μ dickes Aluminiumblättchen, so bemerkte bei 20000-Voltstrahlen[2]) schon das bloße Auge, daß f_I heller war als f_{II}, daß also das dünne Blättchen weniger als die dicke Platte reflektierte. Da aber homogene Kathodenstrahlen bei der Reflexion unhomogen werden[3]), so nahm man die photometrischen Messungen an den magnetischen Spektren der reflektierten Strahlen vor. Die Spektren wurden hervorgebracht durch die Wirkung der Magnetisierungsspulen C_I und C_{II} und waren ungefähr dreimal so lang, wie die 5 mm langen unabgelenkten Flecke f. Die Methode der Messungen war folgende. Die Spektren I und II (Fig. 2) wurden je in drei 5 mm lange Bezirke 1, 2, 3 geteilt und 1. I_1 mit I_2 und I_3, 2. I_1 mit II_1, I_2 mit II_2, I_3 mit II_3 durch

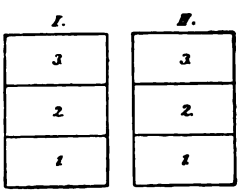


Fig. 2.

1) J. Dewar, Compt. rend. **139**. p. 261. 1904.

2) Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode gleich 20000 Volt.

3) E. Gehrcke, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. 1901. p. 461.

ein Martenssches Photometer[1]) verglichen. Als Vergleichslichtquelle diente im allgemeinen eine Glühlampe; nur bei niedrigeren Potentialen, bei welchen die Kathoden I und II zugleich miteinander betrieben werden konnten, geschahen die Vergleichungen unter 2. direkt.

§ 4. Es handelt sich darum, aus diesen Messungen die Stromdichte in den verschiedenen Bezirken der Spektren zu bestimmen, indem die Stromdichte in $I_1 = 1$ gesetzt wird. Bezeichnet man nun durch H, H' die Helligkeiten zweier durch Kathodenstrahlen auf demselben Schirm erzeugten Fluoreszenzflecke, durch i und i' die Stromdichte der beiden Bündel, durch V und V' deren Potentiale, so ist nach Leithäuser für die hier vorkommenden Potentiale

$$\frac{H'}{H} = \frac{i'}{i} \cdot \frac{F(V')}{F(V)},$$

wo die Werte der Funktion F aus den Leithäuserschen Messungen[2]) zu entnehmen sind. Also

$$\frac{i'}{i} = \frac{H'}{H} \cdot \frac{F(V)}{F(V')}. \tag{1}$$

Die Potentiale der mit gleichen arabischen Ziffern bezeichneten Bezirke in beiden Spektren sind gleich, die mittleren Potentiale verschieden stark abgelenkter Bezirke verhalten sich umgekehrt wie die Quadrate der Ablenkungen. Die Ablenkung z eines Bezirkes wurde der Ablenkung seines Mittelpunktes, das Potential der Bezirke I_1 und II_1 — nicht ganz genau — der Potentialdifferenz der Elektroden gleich gesetzt.

Man mache

$$\frac{i_{II,m}}{i_{I,m}} = n_m, \qquad \frac{i_{I,m}}{i_{I,1}} = k_{m1} \tag{2}$$

und bezeichne durch J_I und J_{II} die Integralwerte der die beiden Spektren erzeugenden Ströme, welche sich — sofern die mehr als 3 abgelenkten Strahlen zu vernachlässigen sind — wie die Reflexionskoeffizienten r_I und r_{II} verhalten.

1) F. F. Martens, Physik. Zeitschr. 1. p. 299. 1900.
2) G. E. Leithäuser, Ann. d. Phys. 15. p. 296. 1904.

Dann ist, indem der Flächeninhalt der einzelnen Bezirke gleich 1 und die Stromdichte im Bezirk I_1 gleich 1 gesetzt wird,

$$\frac{J_{II}}{J_I} = \frac{r_{II}}{r_I} = \frac{n_1 + n_2 \cdot k_{21} + n_3 \cdot k_{31}}{1 + k_{21} + k_{31}}. \tag{3}$$

Die i werden nach (1), die n und k nach (2) berechnet.

§ 5. Zur Prüfung der Methode wurde die Reflexion von 16500-Voltstrahlen an dicken Platten aus Kupfer (I) und Aluminium (II) verglichen. Die Ergebnisse waren folgende:

Bezirk	1	2	3
z cm	1,7	2,2	2,7
V	16500	9850	6550
$F(V)$	182,6	110,1	56,4
H_I	0,601	0,178	0,044
n	0,518	0,616	0,787

daraus

$$k_{21} = \frac{0{,}178}{0{,}601} \cdot \frac{182{,}6}{110{,}1} = 0{,}518$$

$$k_{31} = \frac{0{,}044}{0{,}601} \cdot \frac{182{,}6}{56{,}4} = 0{,}237$$

$$\frac{J_{II}}{J_I} = \frac{0{,}518 + 0{,}616 \cdot 0{,}518 + 0{,}787 \cdot 0{,}237}{1 + 0{,}518 + 0{,}237} = \frac{1{,}006}{1{,}728} = 0{,}58$$

$$= \frac{r \text{ Aluminium}}{r \text{ Kupfer}} \quad (\S\ 4).$$

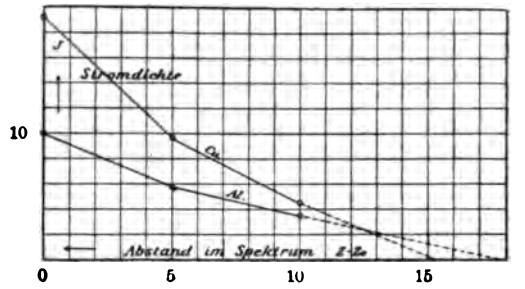
Nach Hrn. Starke[1]) ist dieses Verhältnis vom Potential der einfallenden Strahlen unabhängig und gleich $\frac{2}{4\frac{1}{5}} = 0{,}56$, eine befriedigende Übereinstimmung, wenn man bedenkt, daß die Fehler der obigen Messungen auf 6 Proz. zu veranschlagen sind.

Man bemerkt, daß die n-Werte steigen, wenn man zu größeren Ablenkungen fortschreitet; d. h. daß die starke Reflexion des Kupfers besonders die schnelleren, weniger ablenkbaren Strahlen betrifft. Kurve 1 enthält die graphische Darstellung, z_0 ist das z des ersten Bezirkes.

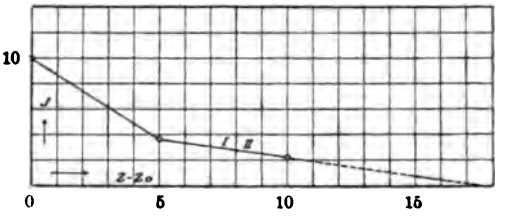
§ 6. Hierunter folgen die Ergebnisse der Versuche mit dünnen Aluminiumblättchen. Der nach Hrn. Starke vom Potential der auffallenden Strahlen unabhängige Reflexionskoeffizient für eine dicke Aluminiumplatte wurde gleich 1 gesetzt. r bedeutet also den Reflexionskoeffizienten des Aluminiumblättchens relativ zu dem einer dicken Aluminiumplatte. V_1 ist das Potential der auffallenden Strahlen. Die graphische

1) H. Starke, Ann. d. Phys. 3. p. 95. 1900; L. Austin u. H. Starke, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 1902. p. 124.

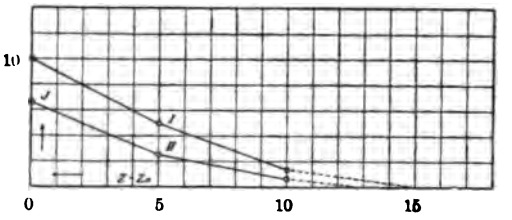
Darstellung ist in den Kurven 2—9 gegeben. Dabei ist die Stromdichte im Bezirk 1 des Reflexionsspektrums einer dicken Aluminiumplatte gleich 10 gesetzt.



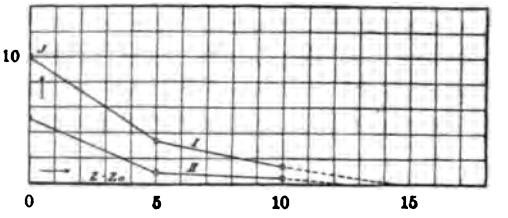
Kurve 1. Entladungspotential 16500 Volt.



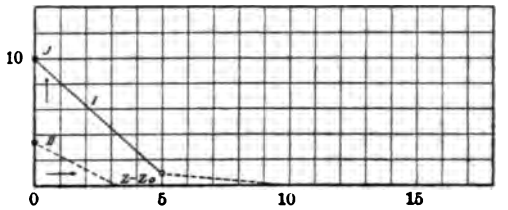
Kurve 2. Entladungspotential 11000 Volt. Blättchendicke = 0,53 μ.



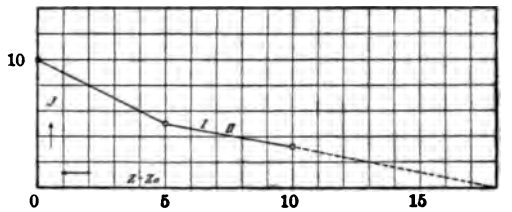
Kurve 3. Entladungspotential 16500 Volt. Blättchendicke = 0,53 μ.



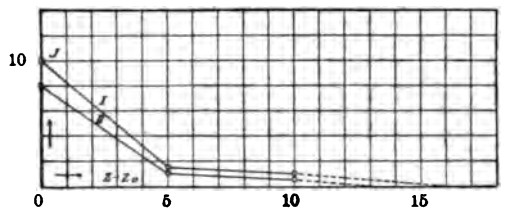
Kurve 4. Entladungspotential 21800 Volt. Blättchendicke = 0,53 μ.



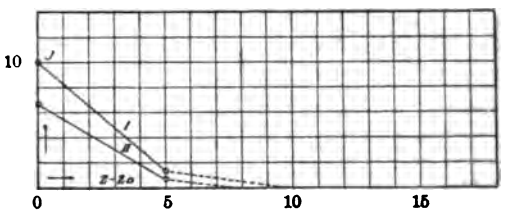
Kurve 5. Entladungspotential 27800 Volt. Blättchendicke = 0,53 μ.



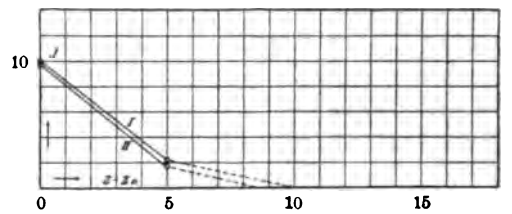
Kurve 6. Entladungspotential 16500 Volt. Blättchendicke = 1,90 μ.



Kurve 7. Entladungspotential 21800 Volt. Blättchendicke = 1,90 μ.



Kurve 8. Entladungspotential 21800 Volt. Blättchendicke = 2,55 μ.



Kurve 9. Entladungspotential 27800 Volt. Blättchendicke = 2,55 μ.

Blättchendicke 0,53 μ.

$V_1 = 11000$, $r = 0{,}99$. Kurve 2.

Bezirk	x cm	V	n_m	$k_{m\,I}$
1	2,3	11000	1,021	
2	2,8	7400	0,958	0,508
3	3,3	5350	0,949	0,318

$V_1 = 16500$, $r = 0{,}60$. Kurve 3.

1	2	16500	0,656	
2	2,5	10600	0,517	0,489
3	3	7350	0,451	0,133

$V_1 = 21800$, $r = 0{,}43$. Kurve 4.

1	1,8	21800	0,518	
2	2,3	13400	0,274	0,331
3	2,8	9000	0,216	0,142

$V_1 = 27800$, $r = 0{,}30$. Kurve 5.

1	1,5	27800	0,329	
2	2,0	15600	—	0,096
3	—	—	—	—

Blättchendicke 1,9 μ.

$V_1 = 16500$, $r = 1$. Kurve 6.

x	V	n_m	$k_{m\,I}$
2,1	16500	1,023	
2,6	10800	0,978	0,358
3,1	7600	0,934	0,214

$V_1 = 21800$, $r = 0{,}77$. Kurve 7.

1,8	21800	0,796	
2,3	13400	0,710	0,151
2,8	9000	0,555	0,099

$V_1 = 27800$, $r = 0{,}65$. Kurve 8.

1,5	27800	0,671	
2,0	15600	0,510	0,125
—	—	—	—

Blättchendicke 2,44 μ.

$V_1 = 21800$, $r = 1$.

$V_1 = 27800$, $r = 0{,}91$. Kurve 9.

x	V	n_m	$k_{m\,I}$
1,5	27800	0,947	
2,0	15600	0,756	0,222
—	—	—	—

§ 7. Es wurde noch die Reflexion eines Kupferblättchens (unechtes Blattgold) von der Dicke 0,66 μ mit der Reflexion einer dicken Kupferplatte verglichen. Selbst bei dem Potential 27800 Volt der auffallenden Strahlen konnte kein Unterschied der Helligkeit in den beiden Spektren bemerkt werden.

§ 8. Aus diesen Messungen kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Reflexion der Kathodenstrahlen erfolgt an einem dünnen Metallblättchen ebenso wie an einer dicken Platte aus demselben Metall, solange die Geschwindigkeit bez. das Potential der auffallenden Strahlen kleiner ist als ein gewisser Wert, welcher der kritische Potentialwert heißen mag. Überschreitet das Potential der auffallenden Strahlen den kritischen Wert, so nimmt die Reflexion ab, und zwar tritt diese Abnahme im Spektrum der reflektierten Strahlen zuerst bei den mehr abgelenkten Strahlen auf und schreitet bei wachsendem Potential der auffallenden Strahlen zu den weniger abgelenkten im reflektierten Bündel fort. Der kritische Potentialwert hängt ab von der Dicke und von der Natur des Blättchens und beträgt bei Aluminium für Blättchendicken von 0,53 μ, 1,9 μ, 2,44 μ bez. 11000, 16500, 21800 Volt. Für ein Kupferblättchen von der Dicke 0,66 μ ist der kritische Potentialwert größer als 27800 Volt.

2. Sofern eine möglicherweise vorhandene Verschiedenheit in der Beschaffenheit des Metalles an der Oberfläche und im Innern auf diese Phänomene ohne Einfluß ist, geht aus dem Gesagten hervor, daß die Dicke der an der Oberfläche liegenden Schicht, in welcher die Reflexion sich abspielt, bei Aluminium für 11000-Voltstrahlen 0,53 μ, für 16500-Voltstrahlen 1,9 μ, für 21800-Voltstrahlen 2,44 μ beträgt. Viel dünner ist diese Schicht bei dem dichteren Kupfer, bei welchem sie für 27800-Voltstrahlen dünner als 0,66 μ ist.

Diese Ergebnisse entsprechen im allgemeinen den Vorstellungen, welche ich mir von der Bewegung der Elektronen in wägbaren Körpern l. c. gebildet habe. Im einzelnen aber und besonders in quantitativer Beziehung zeigt sich schlechte Übereinstimmung mit den l. c. gegebenen, auf das Verhalten der durchgehenden Strahlen gegründeten Berechnungen, worauf hier nicht näher eingegangen werden soll.

(Eingegangen 28. Juli 1905.)

9. *Ein Beitrag zur Bestimmung des kritischen Punktes des Wasserstoffs;* *von K. Olszewski.*

(Aus dem „Bulletin International de l'Academie des Sciences de Cracovie". Juli 1905.)

Im Jahre 1891 habe ich eine Methode beschrieben[1]), mittels welcher es möglich war, den kritischen Druck des Wasserstoffs zu bestimmen; im Jahre 1895, also drei Jahre vor der Verflüssigung des Wasserstoffs durch Dewar, habe ich dieselbe Methode, die ich die Expansionsmethode nannte, auch für die Bestimmung der kritischen und der Siedetemperatur des Wasserstoffs[2]) angewendet. Diese Methode der Bestimmung des kritischen Punktes von Gasen wurde von E. Mathias im Jahre 1904 in seinem Werke „*Le point critique des corps purs*" beschrieben; da in den geschichtlichen Teil ein gewisser Fehler eingeschlichen ist, erlaube ich mir, denselben an dieser Stelle richtigzustellen. p. 107 befindet sich unter Hinweis auf eine Litteraturangabe bei Dewar der folgende Passus: „*Cette méthode qu'on peut appeller „méthode de la detente" a été employée par Wróblewski dès 1883 (Cité par J. Dewar, Weekly evening meeting, Friday, January 20, 1899, Royal Institution) et a été reprise par K. Olszewski en 1895 dans le but de déterminer la température et la pressien critiques de l'hydrogène.*" Der obige Absatz benötigt insofern eine Richtigstellung, als Cailletet der erste war, der die Entspannung als Hilfsmittel zwecks Verflüssigung der Gase noch 1877 angewendet hat. Im Jahre 1883 wurde dieses Verfahren von mir und von Wróblewski gleichzeitig und unabhängig voneinander aufgenommen, um Wasserstoff unter Zuhilfenahme von flüssigem Sauerstoff als Kältemittel zu verflüssigen. Die

1) K. Olszewski, Rozpr. Akad. **23.** p. 385. 1891; Phil. Mag. (5) **39.** p. 199. 1895.

2) K. Olszewski, Rozpr. Akad. **29.** p. 404. 1895; Wied. Ann. **56.** p. 133. 1895; Phil. Mag. (5) **40.** p. 202. 1895.

Resultate dieser Versuche wurden in den Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften in Krakau sowie in den Comptes Rendus der Pariser Akademie im Jahre 1884 veröffentlicht. Von der Anwendung der Expansionsmethode behufs Bestimmung des kritischen Punktes irgend welchen Gases befindet sich in der Literatur keine Erwähnung vor 1891 bez. 1895, wo ich die eingangs angeführten Arbeiten veröffentlichte und zum erstenmal an der Hand der Versuche mit Wasserstoff, Sauerstoff und Äthylen zeigte, daß bei der Entspannung eines Gases vom hohen Drucke die Spuren der Verflüssigung in Gestalt eines Nebels in dem Momente auftreten, in welchem der Druck bis auf seinen kritischen Wert sinkt.

Wróblewski hat öfters bei seinen Versuchen behufs Messung niedriger Temperaturen sich eines Thermoelements Kupfer–Neusilber bedient und er behauptete, daß ein solches bessere Resultate ergibt, als ein Wasserstoffthermometer, dessen ich mich stets bediente; er nahm an, daß der Ausdehnungskoeffizient des Wasserstoffs in der Nähe von -200° beträchtlich zunimmt, und daß ein Wasserstoffthermometer bei solchen Messungen unbrauchbar wird. Doch haben die Versuche von mir[1]), von Dewar[2]), Travers[3]) und anderen ergeben, daß eine solche Annahme gänzlich einer Begründung entbehrt, da sich im Gegenteil ein Wasserstoffthermometer zur Messung der niedrigsten Temperaturen sehr gut eignet und in dieser Hinsicht nur vom Heliumthermometer übertroffen wird, welches zuerst von mir angewendet und empfohlen wurde.[4]) Wróblewski versuchte mittels eines Thermoelements auch die Temperatur des Wasserstoffs im Augenblicke der Entspannung bis auf 1 Atm. zu messen, wobei er als Siedetemperatur des Wasserstoffs -223° erhielt[5]), was um $29{,}5^{\circ}$ höher ist, als die von Dewar sowie von Travers und Jaquerod gefundene Temperatur. Dieser bedeutende Unterschied beweist, daß sich ent-

1) K. Olszewski, Wied. Ann. **31.** p. 70. 1887; **59.** p. 191. 1896.

2) J. Dewar, Ann. Chim. Phys. **23.** p. 423. 1901.

3) M. W. Trawers, Phil. Trans. **200A.** p. 152. 1902.

4) K. Olszewski, Bull. Intern. Acad. Crac. 1896; Wied. Ann. **59.** p. 191. 1896.

5) S. Wróblewski, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **97.** IIa. p. 1379. 1888.

weder bei Wróblewskis Versuchen der Wasserstoff gar nicht verflüssigte, oder aber, daß sich das von ihm angewendete Thermoelement zu solchen Messungen nicht eignet.

Die kritische Temperatur des Wasserstoffs.

Die von mir 1895 in Anwendung gebrachte Methode zur Bestimmung der kritischen Temperatur des Wasserstoffs beruhte auf der Messung des elektrischen Widerstandes eines Platindrahtes im Augenblicke der adiabatischen Entspannung des Wasserstoffs vom hohen Drucke bis auf den kritischen (20 Atm.) bez. bis auf den atmosphärischen Druck. Als Versuchsergebnis wurden folgende Zahlen gefunden:

Kritischer Druck (bei welchem der Nebel erschien)	20 Atm.
Kritische Temperatur	$-234{,}5^\circ$
Siedetemperatur	$-243{,}5^\circ$

Das bei diesen Versuchen angewendete Widerstandsthermometer wurde mit dem Wasserstoffthermometer bei den Temperaturen 0°, $-78{,}2^\circ$, $-182{,}5^\circ$ und $-208{,}5^\circ$ verglichen, wobei es sich herausstellte, daß die Widerstandsänderungen den Temperaturänderungen nicht proportional sind, sondern daß der Widerstand etwas schneller abnimmt. Da jedoch die Krümmung der Kurve, welche die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur darstellt, nur unbedeutend war, habe ich angenommen, daß der Fehler, durch die Extrapolation der Temperaturen unterhalb $-208{,}5^\circ$ verursacht, nicht allzu groß sein wird. Versuche, welche einige Jahre darauf zuerst von Dewar, dann von Travers und Jaquerod sowie auch von mir ausgeführt wurden, haben diese Annahme nicht gerechtfertigt, und dieses kann als weiterer Beweis dienen, daß alle durch eine Extrapolation erhaltenen Messungen als eine mehr oder weniger kühne Hypothese anzusehen sind. Nach den Bestimmungen von Dewar, sowie nach den äußerst genauen Messungen von Travers und Jaquerod, kann als abgerundeter Wert für die Siedetemperatur des Wasserstoffs $-252{,}5^\circ$ angenommen werden. Die von mir 1902 mittels eines Heliumthermometers mit konstantem Volum (Thermometergefäß von kleinem Fassungsraum) ausgeführten Temperaturbestimmungen, wenn sie auch, was die Präzision anbelangt,

den Messungen von Travers und Jaquerod nicht gleich kamen, ergaben jedoch für die Siedetemperatur des Wasserstoffs einen dem obigen angenäherten Wert, und unterscheiden sich von ihm bloß um wenige zehntel Grade (sie sind höher).

Der Unterschied zwischen meinen früher angestellten Siedetemperaturbestimmungen und den neueren ist bedeutend, da er 9° beträgt. Zur Rechtfertigung möge der Umstand dienen, daß es auch Dewar nicht besser gegangen ist, als er drei Jahre darauf dieselbe Temperatur mittels eines Platinwiderstandsthermometers maß, obwohl ihm eine genügende Menge (50 cm^3) des flüssigen Wasserstoffs zu Gebote stand. Bei seinen ersten Versuchen[1]) erhielt er $-238°$, bei den folgenden $-243{,}6°$[2]) als Siedetemperatur.

Die erste Zahl ist um 14,5° höher als $-252{,}5°$, die zweite um beinahe 9°; die letzte ist also beinahe identisch mit der von mir 1895 bestimmten.

Es ist noch zu bemerken, daß diese Differenz von 9° in meinen Versuchen ausschließlich der Extrapolation zuzuschreiben ist, denn die Widerstandsmessungen des Platinthermometers haben sich als ganz richtig erwiesen, obwohl sie unter schwierigen Umständen ausgeführt wurden, d. i. im Momente der Entspannung des Wasserstoffs. In Prozenten ausgedrückt änderte sich der Widerstand des Thermometers von 100 Ohm bei 0° auf 35,9 Ohm in der Siedetemperatur des Wasserstoffs.

Nachdem ich 1902 Apparate verfertigt habe[3]), die mir erlaubten, einige hundert Kubikzentimeter flüssigen Wasserstoffs ohne Schwierigkeit darzustellen, wiederholte ich die obige Widerstandsmessung in der Temperatur des siedenden Wasserstoffs, wobei ich Zahlen erhielt, welche mit den früheren ganz übereinstimmend waren, d. i. es ergab sich eine Widerstandsabnahme um 64,1 Proz. Diese Übereinstimmung beweist unzweideutig, daß sich bei meinen Versuchen von 1895 der Wasserstoff in einer Menge verflüssigte, welche ausreichend war, um das Platinwiderstandsthermometer bis auf die Siede-

1) J. Dewar, Proc. Chem. Soc. p. 146. 1898.

2) J. Dewar, Chem. News 84. p. 50. 1901.

3) K. Olszewski, Bull. Acad. Cracovie, Mai 1903, Ann. d. Phys. 12. p. 196. 1903.

temperatur jenes Gases abzukühlen, die, wie wir es jetzt wissen, — 252,5° beträgt.

Diese Übereinstimmung erlaubt auch, meine früheren Bestimmungen der kritischen Temperatur des Wasserstoffs zu korrigieren, indem dieselbe statt durch Extrapolation durch Interpolation ermittelt werden kann. Die ergänzte Kalibrierung des Platinthermometers läßt sich nunmehr auf diese Weise darstellen:

Temperatur (Wasserstoffskala)	Widerstand
0°	100 Ohm
— 78,2	80 „
— 182,5	52,3 „
— 208,5	45,3 „
— 252,5	35,9 „ [1])

Einem Grade der Wasserstoffskala entspricht also im Intervall — 208,5 bis — 252,5° . . . 0,2136 Ohm.

Im Augenblicke der Entspannung des Wasserstoffs bis zum kritischen Drucke betrug der Widerstand des Thermometers 38,3 Ohm. Berechnet man mittels Interpolation die diesem Widertande entsprechende Temperatur, dann erhält man — 240,8°, was als die korrigierte kritische Temperatur des Wasserstoffs anzusehen ist. Soviel mir bekannt ist, ist dieses der bisher einzige experimentell gefundene Wert für diese Konstante.

Auf Grund des Gesetzes von der thermodynamischen Übereinstimmung hat Witkowski die Temperatur der Inversion der Joule-Kelvinschen Erscheinung für Wasserstoff, mit Hife der Daten für Luft und für die kritische Temperatur von Wasserstoff gleich — 234°, zu — 46° berechnet.[2]) Nimmt man nun als Basis der Berechnung die korrigierte kritische Temperatur — 241°, dann erhält man die Inversionstemperatur

1) Der bei diesen Bestimmungen benutzte Platindraht wurde als aus chemisch reinem Platin erzeugt angeschafft; doch sein Verhalten, was den elektrischen Widerstand anlangt, deutet darauf hin, daß dieses nicht der Fall war. Zwei von der Firma Heraeus im Jahre 1903 bezogene Drahtproben aus chemisch reinem Platin weisen ein ganz anderes Verhalten auf; in Prozenten ausgedrückt sinkt nämlich der Widerstand von 100 Ohm bei 0° auf 2 bez. 2,55 Ohm bei — 252,5°.

2) A. Witkowski, Rozpr. Akad. 35. p. 261. 1898.

— 87°, was nicht viel von — 80,5° entfernt ist, d. i. von der von mir experimentell gefundenen Zahl.[1])

Neubestimmung des kritischen Druckes des Wasserstoffs.

In der eingangs angeführten Arbeit von 1891 habe ich mittels der Expansionsmethode den kritischen Druck des Wasserstoffs zu 20 Atm. gefunden. 1902 habe ich eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um diesen Druck mittels einer Methode zu bestimmen, welche auf dem Erscheinen und Verschwinden des Meniskus des flüssigen Wasserstoffs beruht. Da diese Versuche bisher nicht veröffentlicht wurden, mit Ausnahme einer kurzen Mitteilung in der deutschen Ausgabe des bekannten Werkes von Travers[2]), führe ich hier die damals erhaltenen Resultate in der Kürze an.

Wasserstoff wurde im Glasrohre eines Cailletetschen Apparates einem Drucke von 12 Atm. unterworfen, unter gleichzeitiger Abkühlung mittels flüssigen Wasserstoffs, welcher sich in einem unversilberten Vakuumgefäß befand. Nach Verflüssigung des Wasserstoffs in der Glasröhre bis zu einer Höhe von 2—3 cm wurde das Vakuumgefäß mit flüssigem Wasserstoff gesenkt, so daß die untere Spitze des Röhrchens die Oberfläche des flüssigen Wasserstoffs kaum noch berührte, und der Druck durch Zudrehen der Schraube des Kompressionsapparates so lange erhöht, bis der Meniskus im Inneren des Röhrchens ganz verschwand. Darauf wurde durch allmähliches Zurückdrehen der Schraube der Druck bis zum Wiedererscheinen des Meniskus des flüssigen Wasserstoffs erniedrigt. Diese Versuche wurden etwa 20 mal wiederholt, und es wurde jedesmal an einem Metallmanometer der Druck abgelesen, bei welchem der Meniskus verschwand, sowie der Druck, bei welchem er wieder erschien; die abgelesenen Drucke wurden darauf durch Vergleichen des Metallmanometers mit einem Luftmanometer korrigiert. Folgende Zahlen sind als Mittelwerte aus mehreren Ablesungen zu betrachten:

Druck des Verschwindens	des Meniskus	15	Atm.
Druck des Erscheinens		13,4	„

1) K. Olszewski, Rozpr. Akad. 41. p. 474. 1901; Bull. Intern. Acad. Cracovie 1901; Ann. d. Phys. 7. p. 818. 1902.

2) M. W. Travers, Experimentelle Untersuchung von Gasen. Braunschweig 1905. p. 263.

Nach den obigen Versuchen liegt der kritische Druck des Wasserstoffs in den Grenzen von 13,4 bis 15 Atm., je nachdem man bei dessen Bestimmung das Erscheinen oder das Verschwinden des Meniskus berücksichtigt.

Bei der Ausführung dieser Versuche trachtete ich den Grund des Unterschiedes von 5 Atm. aufzusuchen, welcher zwischen meinen früheren und den neueren Bestimmungen besteht, und ich überzeugte mich, daß ein Unterschied von 3 Atm. durch die Ungenauigkeit des früher benutzten Metallmanometers verursacht worden ist; die übrigbleibenden 2 Atm. sind wahrscheinlich der Ungenauigkeit der Messungen während der plötzlichen Entspannung zuzuschreiben, verursacht durch die elastische Nachwirkung der Federröhre des Metallmanometers. Es ist dabei zu bemerken, daß diese Korrektion des kritischen *Druckes* keinen Einfluß auf die Bestimmung der oben angegebenen kritischen *Temperatur* des Wasserstoffs (— 240,8°) hat, da diese Messungen bei einem Drucke ausgeführt wurden, bei welchem der für den kritischen Druck charakteristische Nebel auftrat.

Im Jahre 1895 berechnete Natanson[1]) auf Grund des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände die kritische Temperatur des Wasserstoffs zu — 232°, indem er zur Berechnung als den kritischen Druck den zuerst gefundenen Wert 20 Atm. nahm. Nimmt man aber bei der Berechnung als den kritischen Druck 15 Atm., dann erhält man als die kritische Temperatur —242°, was von der von mir mittels Extrapolation meiner früheren Versuche gefundenen (— 240,8°) nur wenig abweicht.

Wróblewski berechnete mittels der Formel von van der Waals auf Grund seiner Versuche über die Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffs[2]) kritische Konstanten für dieses Gas, welche mehrmals von Dewar mit denen von mir auf experimentellem Wege bestimmten verglichen wurden. In der nachfolgenden Tabelle befinden sich die Daten von Wróblewski zusammengestellt mit den meinigen, welche gemäß den neuesten Versuchen korrigiert wurden:

---

1) W. Natanson, Bull. Intern. Acad. Crac. p. 93. 1895.

2) S. Wróblewski, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 97. p. 1362. 1888.

Kritische Konstanten	Wróblewski ber. 1888	Olszewski gef. 1895 u. 1902
Druck	13,3 Atm.	13,4—15 Atm.
Temperatur	− 240,4°	− 240,8°

Angesichts der merkwürdigen Übereinstimmung der obigen Zahlen und der Wichtigkeit des Gegenstandes würde die Untersuchung seitens eines Theoretikers sehr wünschenswert erscheinen, inwiefern die Berechnung dieser Zahlen von den Rechnungsfehlern beeinflußt wurde, welche sich in die Arbeit von Wróblewski eingeschlichen haben, und in der zitierten Abhandlung p. 1356 von Hrn. Prof. Zakrzewski, welcher dieselbe nach dem Tode des Verfassers zum Druck vorbereitet und mit Anmerkungen versehen hat, aufgewiesen wurden.

Anmerkung. In der Sitzung der hiesigen Akademie der Wissenschaften vom 5. Juni d. J. hat Prof. A. Witkowski die Resultate seiner langjährigen Arbeit über die Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffs vorgelegt. Auf meine diesbezügliche Anfrage hat er sich dabei geäußert, daß in der zitierten Arbeit Wróblewskis außer der erwähnten Rechnungsfehler auch zahlreiche experimentelle Ungenauigkeiten vorhanden sind, aus welchem Grunde die obige Übereinstimmung der kritischen Daten als eine zufällige zu betrachten ist.

Krakau, I. chem. Institut der Universität.

(Eingegangen 2. August 1905.)

10. *Weitere Versuche, das Helium zu verflüssigen; von K. Olszewski.*

(Aus dem „Bulletin International de l'Academie des Sciences de Cracovie". Juli 1905.)

Im Jahre 1895 habe ich eine Reihe von Versuchen ausgeführt, welche die Verflüssigung von Helium[1]) bezweckten und ich wies nach, daß bei Anwendung der damals bekannten Kältemittel und der adiabatischen Entspannung dieses Gas keine Spuren der Verflüssigung zeigt. Nach der Formel von Laplace und Poisson wurde die Temperatur berechnet, bis zu welcher sich Helium bei Entspannung bis zu 1 Atm. abkühlen sollte, und auf Grund dieser Berechnung habe ich bereits damals vermutet, daß seine Siedetemperatur unterhalb -264^{0} liegt.

Weitere Versuche zum Zwecke der Verflüssigung von Helium wurden von Dewar 1898 unternommen und unter anderen auch in der Abhandlung: *„Sur la liquéfaction de l'hydrogène et de l'hélium"*[2]) beschrieben. p. 153 beschreibt Dewar seine Versuche folgendermaßen:

„Ayant un échantillon de cet hélium purifié extrait du gaz de Bath et scellé dans un petit ballon terminé par une tube étroit, ce dernier fut placé dans l'hydrogène liquide; on vit alors un liquide distinct se condenser. D'après ce résultat il semble qu'il n'y a pas une grande différence entre les points d'ébullition de l'hélium et de l'hydrogène."

p. 154 schreibt er weiter:

„Tous les gaz connus ont donc été maintenant condensés en liquides susceptibles d'être manipulés à leur point d'ébullition sous la pression atmosphérique."

Wir ersehen aus den obigen Zitaten, daß Dewar in seiner Arbeit zu anderen Resultaten gelangte, und die Schlüsse, welche ich aus meinen Versuchen abgeleitet habe, entschieden ver-

1) K. Olszewski, Rozpr. Akad., W. M.-P., Kraków, **37**. p. 262. 1896; Wied. Ann. **59**. p. 184. 1896; Bull. Intern. Acad. Cracovie 1896.

2) J. Dewar, Ann. chim. et phys. **14**. p. 145—154. 1898.

neinte. Obwohl ich bereits damals große Zweifel, was die Exaktheit der Dewarschen Versuche anlangt, hegte, trat ich doch mit einer Berichtigung nicht vor, da ich mangels der nötigen Einrichtungen in unserem Laboratorium seine Experimente nicht kontrollieren konnte. Und auf solche Weise ist es möglich geworden, daß während der darauffolgenden drei Jahre Helium für ein vollständig verflüssigtes Gas galt, und diese Zeit war ausreichend, um diese Nachricht in die entlegensten Winkel der Welt, sowie in unzählige Zeitschriften und Lehrbücher gelangen zu lassen, in welchen sich diese falsche Behauptung voraussichtlich noch lange Jahre hindurch fortpflanzen wird, wie es bereits mit mehreren irrigen Versuchen, die Gasverflüssigung betreffend, geschehen ist. Diese Behauptung wurde zuerst von Dewar selbst berichtigt, welcher in seiner Arbeit[1]) sich folgendermaßen ausdrückt:

„Les expériences d'Olszewski et les miennes ont montré que l'hélium se condense plus difficilement que hydrogène et que la production de corps solides ou liquides en refroidissant l'hélium de Bath à la température de l'hydrogène bouillant ou solide, n'est que partielle“; und etwas weiter: *„Il résulte de cela que mon hélium contenait environ 7, p. 100 de néon, d'après les mesures de refraction.“*

In seinen späteren Versuchen[2]) gebrauchte Dewar das Helium aus derselben Quelle in Bath, welches durch Ausfrieren mittels flüssigen Wasserstoffs gereinigt war: das Gas, unter einem Drucke von 80—100 Atm. in einer Glasröhre eingeschlossen, wurde mittels flüssigen oder erstarrenden Wasserstoffs abgekühlt und darauf einer plötzlichen Entspannung unterworfen. Im ersten Momente entstand ein Nebel infolge der Abscheidung eines festen Körpers, welchen Dewar für Neon hält; nachdem sich dieser feste Körper am Boden des Röhrchens abgesetzt hatte, bewirkten spätere Entspannungen keine Spuren einer Verflüssigung. Dewar gibt keine Ausmaße seines Apparates an.

Im Jahre 1902 führten Travers und Jaquerod[3]) eine

1) J. Dewar, Ann. de chim. et phys. **23.** p. 423. 1901.

2) J. Dewar, Chem. News **84.** p. 49—51. 1901.

3) M. W. Travers u. Jaquerod, Phil. Trans. **200 A.** p. 177 bis 179. 1902.

Reihe von Versuchen aus, zum Zwecke der Verflüssigung von Helium. Der von ihnen angewandte Apparat war dem Cailletetschen ähnlich; der untere, weitere Teil des Glasrohres hatte 6 mm lichter Weite, während der obere, nach unten gebogene, nur 0,5 mm im Lichten besaß. Das aus Cleveit gewonnene und mittels Ausfrierens im flüssigen Wasserstoff gereinigte Helium enthielt kein Neon. Das Gas wurde bis 60 Atm. zusammengedrückt und mittels flüssigen oder festen Wasserstoffs bis auf 20,5°, 14° und 13° abs. abgekühlt. Unter diesen Umständen haben die beiden Forscher keine Spuren einer Verflüssigung bemerkt.

Bei meinen neuesten Versuchen habe ich mich der Methode bedient, die in meiner eingangs zitierten Arbeit aus 1896 beschrieben ist, und die im Prinzip von den von Dewar sowie von Travers und Jaquerod angewandten Methoden nicht abweicht. Der Unterschied meiner jetzigen Versuche von den oben auszugsweise skizzierten bestand einerseits in der Anwendung flüssigen und festen Wasserstoffs als Kühlungsmittel, andererseits in den größeren Ausmaßen des Apparates und in höherem Drucke, bis zu welchem das Helium zusammengedrückt, und von welchem es darauf entspannt wurde. Die zur Aufnahme von Helium dienende Röhre hatte in seinem unteren Teile 26 mm lichter Weite und 360 mm Länge; sie konnte also etwa 180 cm^3 Helium fassen, demgemäß etwa das Dreifache von der bei meinen früheren Experimenten angewendeten Menge. Der obere, kapillare Teil der Röhre besaß 1,5 mm lichter Weite, war nach unten gebogen und endete in ein etwas weiteres Röhrchen von 12 mm Länge und 3 mm innerer Weite. Das Helium gewann ich aus Thorianit, einem neuen Mineral, welches unlängst auf Ceylon entdeckt wurde, und nach Ramsay das ergiebigste Ausgangsmaterial zur Heliumdarstellung bildet. Eine Probe von Thorianit, in einer Menge, die zu meinen Versuchen ausreichend war, verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. A. K. Coomaraswamy, Direktors des Mineralogical Survey der Regierung von Ceylon. Das Gas wurde durch Erhitzen von Thorianit mit primärem Kaliumsulfat gewonnen, nach dem von Ramsay und Travers beschriebenen Verfahren, und es wurde zweimal durch Ausfrieren mittels flüssigen Wasserstoffs gereinigt. Die Reinheit

des auf solche Weise gereinigten Heliums wurde durch eine Dichtebestimmung, sowie durch die Untersuchung des Spektrums in einer Plückerschen Röhre bestätigt. Die Dichte des Heliums vor dem zweiten Ausfrieren betrug 3,99 ($O_2 = 32$); nach dem zweiten Ausfrieren wurde direkt zu den Versuchen geschritten, welche die Verflüssigung bezweckten. Die spektroskopische Untersuchung ergab ein reines Heliumspektrum; keine Verunreinigung, insbesondere keine Wasserstofflinien wurden dabei bemerkt. Die beim ersten Ausfrieren erstarrende Fraktion des Gases wurde gesondert aufgefangen und spektroskopisch untersucht, wobei außer des charakteristischen Stickstoffspektrums keine anderen Linien zu bemerken waren.

Behufs Verflüssigung wurde das Helium in dem oben beschriebenen Apparate mittels flüssigen Wasserstoffs unter Atmosphärendruck siedend (— 252,5°), sowie mittels des unter 50 mm Druck erstarrenden Wasserstoffs (— 259°), abgekühlt. Die Temperatur bez. den Druck habe ich nicht weiter erniedrigt, da Wasserstoff unter diesen Umständen ganz zu einer undurchsichtigen Masse erstarrt, und eine Beobachtung unmöglich macht. Ein unversilbertes Vakuumgefäß, welches etwa 100 cm^3 flüssigen Wasserstoff enthielt, wurde auf die Heliumröhre gasdicht angepaßt, mittels eines Kautschukstopfens, welcher mit Vaselin angestrichen war; im Falle einer sogar geringsten Undichtigkeit dringt beim Pumpen Luft in das Vakuumgefäß ein, erstarrt sogleich, und bewirkt Trübung und Undurchsichtigkeit des flüssigen Wasserstoffs. Das auf diese Weise gekühlte Helium wurde dann einem 180 Atm. erreichenden Drucke ausgesetzt; eine weitere Steigerung des Druckes war unzulässig einerseits wegen der Widerstandsfähigkeit des Glasrohres, andererseits wegen des Volumens des zum Versuche angewendeten Heliums; bei höheren Drucken könnte nämlich das das Helium abschließende Quecksilber in die mittels Wasserstoff gekühlte Kapillare hineingelangen, und diesen Teil der Röhre durch Erstarren abschließen. Diese Möglichkeit ist aber bei ähnlichen Experimenten stets zu vermeiden.

Nachdem das auf 180 Atm. zusammengedrückte Helium bereits die Temperatur des umgebenden Wasserstoffs angenommen hatte, wurde das Gas einer langsamen oder einer

plötzlichen Entspannung bis zum Atmosphärendrucke unterworfen. Der Versuch wurde mehrere Male wiederholt, wobei in der gekühlten Röhre weder eine Flüssigkeit noch eine Spur von Nebel bemerkt werden konnte, welche von einer Verflüssigung des Heliums zeugen würde; es war auch keine Abscheidung irgend eines festen Körpers zu bemerken.

Angesichts der negativen Resultate obiger Versuche können wir wieder die bekannte Formel von Laplace und Poisson in Anwendung bringen, um die wahrscheinliche Temperatur des Heliums während des Entspannens zu berechnen, unter Zugrundenahme von $-259^0 = 14^0$ abs. als Anfangstemperatur und 180 Atm. als Anfangsdruck:

Anfangsdruck	Anfangstemperatur	Entspannung bis	Temperatur sinkt bis
180 Atm.	$-259^0 = 14^0$ abs.	40 Atm.	$-265{,}4^0 = 7{,}6^0$ abs.
180	-259	20	$-267{,}2 = 5{,}8$ „
180	-259	10	$-268{,}6 = 4{,}4$ „
180	-259	5	$-269{,}7 = 3{,}3$ „
180	-259	1	$-271{,}3 = 1{,}7$ „

Aus dieser Berechnung geht hervor, daß der Siedepunkt des Heliums wahrscheinlich unterhalb -271^0 liegt, daß er also vom absoluten Nullpunkt um weniger als 2^0 entfernt liegt. Angesichts dieser Resultate können wir heute keine Sicherheit haben, ob es jemals gelingen wird, das Helium im statischen Zustande zu verflüssigen, da die Wahrscheinlichkeit dieser Verflüssigung in dem Maße sich vermindert als sich seine Siedetemperatur dem absoluten Nullpunkte nähert. Sollte es auch in der Zukunft nicht gelingen, das Helium in den flüssigen Zustand zu überführen, dann wird es wahrscheinlich möglich sein, auf einem anderen Wege den Beweis zu liefern, daß das Helium ein permanentes Gas ist, oder aber, daß es ein solches nicht ist. Der Beweis, daß das Helium ein permanentes Gas ist, würde für die Wissenschaft ebenso wichtig sein, als seine eventuelle Verflüssigung.

Krakau, I. chem. Institut der Universität.

(Eingegangen 2. August 1905.)

11. *Über die Deutlichkeit akustischer Reproduktionen unter dem Einfluß der Eigentöne, sowie über Membranen zur möglichst deutlichen Wiedergabe der Sprache;* von *Edmund Wiersch.*

Die Stärke und die Deutlichkeit der Schallreproduktionen sind ganz verschiedene, voneinander unabhängige akustische Begriffe; erstere wird bedingt durch die Schallenergie, die Größe der Schwingungsamplitude, letztere durch die Übereinstimmung der Schwingungsformen zwischen aufgenommenen und reproduzierten Wellen.

In der Wiedergabe durch die akustischen und elektroakustischen Apparate ist diese Übereinstimmung noch recht mangelhaft, denn wenn auch die Lautheit der Reproduktion nichts zu wünschen übrig läßt, so sind doch die Konsonanten, namentlich die Zischlaute der menschlichen Sprache, nicht scharf voneinander unterschieden; sie klingen mehr oder weniger dem „*f*“ ähnlich. Hieran tragen bekanntlich die Eigentöne die Schuld, und deshalb hat man diese zu dämpfen, zu amortisieren gesucht, aber ihre schädliche Wirkung ist zur Zeit durchaus noch nicht beseitigt.

Zur Erzielung möglichst vollkommener Deutlichkeit muß ein anderer Weg eingeschlagen werden und zwar derjenige, der im Folgenden demonstriert wird: Zunächst habe ich festzustellen versucht, aus welchen Ursachen die Konsonanten bez. die Zischlaute viel undeutlicher reproduziert werden als die Vokale. Aus der Erkenntnis dieser Ursachen suchte ich das Mittel zur Beseitigung obiger Undeutlichkeit zu finden.

Ohne Zweifel ist der erwähnte Unterschied der Deutlichkeit in der physikalischen Verschiedenheit der in der Sprache enthaltenen Vokale einerseits und der Zischlaute andererseits begründet, sowie in der hierdurch bedingten verschiedenen Auffassung der beiden Lautarten von Seiten der Apparate. Der auffallendste Unterschied zwischen Vokalen und Zischlauten ist offenbar ihre sehr verschiedene Intensität. Zischlaute

sind bekanntlich gegenüber Vokalen stets leisere Schwingungen. Werden nun diese beiden Lautarten reproduziert, so werden die Vokale im Vergleich zu den Zischlauten viel deutlicher wiedergegeben, so daß man schließen könnte, eine zu geringe Empfindlichkeit der jeweiligen Apparate sei die Ursache der Undeutlichkeit bei der Reproduktion der Zischlaute. Meine Versuche mit den verschiedensten Apparaten haben aber ergeben, daß Vorrichtungen, welche die leisesten Konsonantenbez. Zischlautschwingungen recht laut reproduzieren, diese aber durchaus nicht deutlicher wiedergeben als wenig empfindliche Apparate, sondern nur mit größerer Stärke als letztere. Die Ursache der Unschärfe der Zischlaute muß also nicht in einer geringeren Intensität, sondern in einer anderen Abweichung ihrer physikalischen Beschaffenheit von der der Vokale gesucht werden. Zu diesem Zweck wurden die folgenden Betrachtungen und Versuche angestellt.

Ein anderer charakteristischer Unterschied der beiden Lautarten, welcher die Deutlichkeit ihrer Wiedergabe beeinflussen könnte, läßt sich sehr gut in einem Königschen Flammenapparat erkennen. Diese Vorrichtung ist aber in der allgemein gebräuchlichen Form zu diesen Versuchen wenig geeignet, weil der Schallschlauch in Verbindung mit der manometrischen Kapsel sehr starke Eigentöne der Luftsäule besitzt, welche das Flammenbild verundeutlichen. Deshalb habe ich an dem Apparat eine kleine Abänderung vorgenommen, nach welcher die Versuche ausgezeichnet gelingen. Zur Vermeidung störender Eigentöne habe ich den Brenner unmittelbar an der Spitze eines kurzen Schalltrichters angebracht. Der Gasabschluß nach der weiten Trichteröffnung hin wird bewirkt durch eine sehr feine, und vor allem ganz schlaffe Kollodiumhaut. Dann wird an einer beliebigen Stelle der Trichterwandung Acetylen eingeleitet, welches an der Trichterspitze entzündet wird und mit intensiver, sehr kleiner Flamme brennt. Dicht über dieser zu untersuchenden Flamme befand sich noch eine zweite, singende Flamme von bekannter, konstanter Schwingungszahl, welche zum Vergleich diente. Es wurden darauf mit Hilfe eines schnell rotierenden Spiegels in bekannter Weise zahlreiche Versuche angestellt. Die Versuche gestatteten, da sich wegen der größeren Deutlichkeit der Flammenbilder

die Schwingungszahl im Allgemeinen viel bestimmter als früher feststellen ließ, auch eine genauere Bestimmung der Schwingungszahl der Zischlaute im besonderen. Die beobachteten Flammenbilder ergaben die Tatsache, daß, während die Vokale durch das Zusammenwirken von Tönen relativ geringer Schwingungszahl entstehen, die Zischlaute erst aus einer außerordentlich viel höheren Schwingungszahl resultieren. Sieht man von ihren tiefsten Partialtönen ab, welche lediglich infolge Resonanz der Mundhöhle beigemischt sind, so *entstehen die eigentlichen Reibelaute durch eine Schwingungszahl, welche minimal derjenigen des Grundtones der Luftsäule einer einseitig gedeckten Pfeife von ca. 14 mm Länge entspricht, maximal aber im Bereiche der Unhörbarkeit liegt.*

Nach dieser Erkenntnis untersuchte ich eine große Anzahl moderner akustischer Apparate und fand, daß der Grundton ihrer schwingenden Teile, speziell der Membrangrundton, im Vergleich zu der außerordentlich hohen Tonlage, welche die Zischlaute bedingen, stets um mehrere Oktaven tiefer liegt als jene. Hieraus erklärt sich die Ursache der Undeutlichkeit bei der Wiedergabe der Zischlaute folgendermaßen:

Die Membranen werden zwar in erzwungene Schwingungen versetzt, infolge ihrer Eigentöne reagieren sie aber nicht auf alle Tonhöhen mit gleicher Intensität; sie wirken gleichzeitig als Resonatoren, so daß jeder Klang, jeder Laut bei der Wiedergabe eine Deformation seiner Schwingungskurven erfährt, dadurch daß letztere das Gepräge der Eigentöne tragen. Da nun jeder Körper am leichtesten und stärksten in seinen tiefsten Eigentönen resoniert, so ist die Deformation einer beliebigen Schwingungsform um so größer, je tiefer sein Grundton unter dem erregenden Laut liegt. Die Differenz zwischen Grundton und erregendem Laut ist aber in den modernen Apparaten nach Obigem für Zischlaute sehr groß, so daß die Schwingungskurven der Letzteren durch die relativ sehr tiefen Eigentöne starke Deformationen erfahren müssen. Dies beweist, daß die modernen Apparate zur Reproduktion speziell von Zischlauten ganz ungeeignet sind.

Es folgt aus diesen Betrachtungen weiter, daß die Eigentöne nicht, wie bisher meist angenommen wurde, nur schädlich auf die Wiedergabe der Zischlaute wirken; *sie können vielmehr*

auch nützlich sein, d. h. zur besseren Deutlichkeit beitragen, und dies wird dann zutreffen, wenn der Grundton im Bereiche der Konsonantenschwingungen liegt, also die Schwingungszahl der Luftsäule der einseitig gedeckten Pfeife von 14 mm Länge erreicht oder übersteigt. Die schwingenden Teile werden dann offenbar infolge der Resonanz die Zischlaute hervorheben und so eine deutlichere Wiedergabe derselben bewirken.

Auf Grund dieser Erwägungen stellte ich mit zwei Bellschen Telephonen zahlreiche Sprechversuche an. Anfangs kamen Membranen sehr tiefen Eigentones zur Verwendung, bei jedem folgenden Versuch wurden Membranen höheren Eigentones benutzt, und dies wurde viele Oktaven hindurch fortgesetzt, bis endlich ihr Grundton die oben erwähnte Eigentonhöhe überstieg. — Hierbei möchte ich bemerken, daß zur Anwendung so hoher Eigentöne große technische Schwierigkeiten zu überwinden waren, da die Versuche nur durch Anwendung besonderer Spannmethoden und abgeänderter Magnetkonstruktionen gelangen.[1])

Nachstehend sind die wahrgenommenen Resultate von zehn aufeinanderfolgenden Sprechversuchen verzeichnet:

Eigenton tiefer als gebräuchlich:

1. dumpfes Tönen;
2. dumpfes Tönen mit Andeutungen von Vokalen;
3. schlecht unterscheidbare Vokale, keine Konsonanten, kein Verständnis;
4. gut unterscheidbare Vokale, keine Konsonanten, kein Verständnis;
5. Vokale laut, sehr schwache, nicht unterscheidbare Konsonanten, Anfänge des Verständnisses bekannter Zitate, Klangfarbe entstellt;

Eigenton gebräuchlicher Höhe:

6. Vokale laut, Konsonanten sehr schwach, schlecht unterscheidbar, Verständnis alltäglicher Gespräche, Verständnis einzelner Worte ohne Zischlaute, Zischlaute allein sind nicht verständlich, Klangfarbe schlecht;
7. Konsonanten stark hinter den Vokalen zurücktretend, nicht scharf unterschieden, Geschäftssprache verständlich, Mißverständnisse gut möglich, einzelne Worte mit Zischlauten nicht immer verständlich, einzelne Zischlaute sind schlecht verständlich, Klangfarbe gut;

1) Praktische Ausführungsformen hierzu habe ich zum Patent angemeldet.

Eigenton höher als gebräuchlich

8. Vokale etwas abgeschwächt, Konsonanten mehr hervortretend, besser unterschieden, Mißverständnisse im Gespräch nicht leicht möglich, einzelne Worte mit Zischlauten fast immer verständlich, einzelne Zischlaute ziemlich verständlich, Klangfarbe gut;
9. Konsonanten noch stärker hervortretend, sehr scharf unterschieden, Mißverständnisse kaum möglich, einzelne Worte mit Zischlauten immer verständlich, auch einzelne Zischlaute, Klangfarbe sehr gut;
10. Konsonanten sehr stark hervortretend, vollkommen scharf unterschieden, Mißverständnisse ausgeschlossen, alle einzelnen Laute immer tadellos deutlich, Klangfarbe sehr gut; die Deutlichkeit ist in jeder Beziehung durchaus vollkommen.

Aus den angeführten Versuchsresultaten ist klar zu ersehen, wie mit zunehmender Höhe des Grundtones die Deformation der Schwingungsform schwindet und mit einem Hervortreten der Zischlaute auch eine immer schärfere Unterscheidung derselben erzielt wird. Um also eine möglichst vollkommene Deutlichkeit zu erreichen, verfahre man folgendermaßen: Zu allen schwingenden Teilen der akustischen und elektroakustischen Apparate wähle man Körper, deren Grundton die Schwingungszahl der Luftsäule der einseitig gedeckten Pfeife von 14 mm Länge mindestens erreicht. Man wird dann finden, daß keine schädliche Wirkung der Eigentöne mehr vorhanden ist, daß dieselben vielmehr sehr vorteilhaft wirken, indem sie dazu dienen, eine bestimmte Gruppe von Tönen, nämlich die Zischlaute, durch Resonanz hervorzuheben.

Um hier gleich eine vielfach ausgesprochene Ansicht zu widerlegen, welche im Gegensatz zu obigen Ausführungen steht, daß das Mikrophon gerade durch Bevorzugung der hohen Töne die Deutlichkeit und die Klangfarbe der Reproduktion schädige, möchte ich dazu Folgendes bemerken:

Die Klanganalyse der Wiedergabe jedes Mikrophons zeigt deutlich, daß alle reproduzierten Töne mehr oder weniger das Gepräge der nächst höheren Oktave tragen; *diese Erscheinung ist keine Wirkung der Eigentöne, sondern rein elektrischen Ursprunges.* Die Stromschwankungen des Apparates kommen nämlich nur bei Reibung der Kontaktstellen zustande, welch erstere beim Vor- und Rückschwingen der Membran, also bei

jeder Doppelschwingung der Mikrophonmembran *zweimal* stattfindet. Während dieser Reibung ist der Kontakt loser, folglich der Strom etwas schwächer als am Ende jeder einfachen Membranschwingung, so daß bei jeder Doppelschwingung der Mikrophonmembran außer der Hauptstromschwankung noch *zwei* schwächere Doppelschwingungen der Stromstärke und der Hörermembran entstehen. Diese beiden schwachen Doppelschwingungen sind in jeder Haupt-Doppelschwingung bald mehr, bald weniger bemerkbar und erwecken den Anschein, als ob die tiefen Töne bei der Wiedergabe benachteiligt würden. In der Tat ist es aber keine Bevorzugung der aufgenommenen hohen Töne, sondern eine Verdoppelung der Schwingungszahl aller aufgenommenen Töne bei der Wiedergabe, eine Erscheinung, welche mit den Eigentönen gar nichts zu tun hat. Näheres hierüber gedenke ich in einer weiteren Abhandlung auszuführen.

Der Gedanke, den Grundton der schwingenden Teile in die Tonlage der Zischlaute zu verlegen, um eine vollkommen deutliche Wiedergabe derselben durch Resonanz zu erzielen, ist bis jetzt noch nicht ausgesprochen worden, und doch weist die Natur vielfach darauf hin: Das Zirpen vieler Orthoptera, welches im wesentlichen aus intermittierenden Zischlauten besteht, wird hervorgebracht durch die Schwingungen einer überaus kleinen, an der einen Flügelbasis befindlichen Membran äußerst hohen Eigentones. Ferner erzeugt eine schäumende Flüssigkeit sehr deutlich die Laute *sch*, *ch*, *s*, wenn die Bläschen so klein sind, daß bei ihrem Zerplatzen Schwingungen von der erwähnten Schnelligkeit entstehen. Dementsprechend ist auch das menschliche Ohr zur Aufnahme von Tönen sehr hoher Schwingungszahl gebaut, denn die verschiedenartigen Krümmungen des äußeren Ohres, welche wesentlich zum deutlichen Verständnis der Aussprache beitragen, sind als Träger von Luftsäulen geringer Länge Resonatoren sehr hoher Eigentöne, welche in der Tonlage der Konsonantenschwingungen liegen.

(Eingegangen 2. August 1905.)

12. *Über die Bildung von Helium aus der Radiumemanation;* *von F. Himstedt und G. Meyer.*

Zweite Mitteilung.

(Aus Freib. Ber. **16.** p. 10. 1905.)

Verschiedene mündliche wie schriftliche Anfragen und Mitteilungen, die an uns bezüglich unserer Publikation über den oben genannten Vorgang[1]) gekommen sind, veranlassen uns, in Kürze noch über einige Versuche zu berichten, die wir zum Teil schon vor der ersten Mitteilung, zum Teil aber erst kürzlich ausgeführt haben.

1. Wir haben dieselben Versuche, die wir mit $RaBr_2$ angestellt haben, auch mit $BaBr_2$ in genau derselben Weise ausgeführt. Trotzdem wir hierbei viel größere Substanzmengen verwenden konnten, haben wir nie eine Spur einer Heliumlinie entdecken können. Wir besitzen noch drei Röhren, die mit Radiumemanation gefüllt wurden, in denen das Heliumspektrum jederzeit mit Leichtigkeit gesehen werden kann. Daß in jenen Kontrollröhren nicht die Spur davon zu sehen ist, dient uns als Beweis dafür, daß das He nicht auf andere Weise, etwa aus der Zimmerluft etc., in unsere Röhren hineingekommen sein kann.

2. Wir haben in unserer ersten Mitteilung darauf hingewiesen, daß es vor allem darauf ankommt, den Einwand zu beseitigen, das Helium könne „verschlepptes" Gas sein, herstammend aus den Mineralien, welche als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Radiums gedient haben, und von denen es bekannt ist, daß sie Helium abgeben können. Erscheint es an sich auch recht unwahrscheinlich, daß sich das Gas durch die vielen für die Darstellung des Ra erforderlichen chemischen Prozesse hindurchgerettet haben soll, so läßt sich andererseits, wie wir selbst ausdrücklich erwähnt haben, als

1) Berichte d. naturf. Ges. Freiburg i. B. **16.** p. 222f. 1904.

Stütze für eine solche Annahme die Hartnäckigkeit anführen, mit der z. B. Palladium den Wasserstoff festhält.

Wir haben ein mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech im Vakuum einer Quarzröhre mit der Gebläseflamme 30 Minuten lang bei fortwährendem Arbeiten einer vorzüglich wirkenden Kahlbaumschen Pumpe auf helle Rotglut erhitzt, und haben mit CO_2 dann so lange gespült, bis der Wasserstoff spektral nicht mehr nachweisbar war. Nach 3 Tagen ließ sich nach dem Erhitzen auf Rotglut wieder Wasserstoff nachweisen. Nachdem dieser wieder in der oben angegebenen Weise fortgeschafft war, konnte nach 8 Tagen noch einmal Wasserstoff nachgewiesen werden. Eine Wiederholung der gleichen Prozedur nach längerer Pause gab leider kein einwandfreies Resultat mehr, da die Röhre durchschlagen wurde.

Ganz anders verliefen aber Versuche mit Cleveit. Wir haben im Vakuum eines schwer schmelzbaren Glasrohres 0,3 g Cleveit mit SO_4KH mit kräftiger Bunsenflamme 15 Minuten lang erhitzt, haben mit Wasserstoff ausgespült, bis keine Heliumlinie mehr zu sehen war, und soweit als möglich ausgepumpt. Nach 3 Tagen war bei abermaligem Erhitzen vielleicht noch eine Andeutung der D_3-Linie vorhanden, doch konnte man hierüber im Zweifel sein, und das um so mehr, als selbst 30 Minuten langes Erhitzen keine Verstärkung der in Frage kommenden Linie ergab. Wiederholtes Erhitzen der Röhre nach 14 Tagen hat uns nie spektral nachweisbare Mengen von Helium geliefert.

Wir haben ferner 0,25 g pulverisierten Cleveit allein (ohne SO_4KH) 30 Minuten lang mit der Gebläseflamme im Vakuum des Quarzrohres auf helle Rotglut erhitzt, dabei fortgesetzt das frei werdende Helium weggepumpt und mit Wasserstoff weggespült, und haben dann bei späteren vielfach wiederholten Erhitzungen nie mehr in dem Rohre Helium nachweisen können.

3. Im Hinblick auf die Resultate dieser Versuche mit Cleveit scheint uns der folgende Versuch mit $RaBr_2$ besondere Beachtung zu verdienen.

Zirka 40 mg $RaBr_2$ wurden in einem langen Quarzrohre im Vakuum so stark erhitzt, daß die Substanz an das andere gekühlte Ende des Rohres hinüber sublimierte. Das Rohr wurde hierauf sehr gründlich mit Wasserstoff gespült und aufs

äußerste evakuiert. Am folgenden Tage wurde das Radium, soweit möglich, wieder zurücksublimiert. Hierbei erschien das Rohr kurze Zeit wie mit einer schwach rötlich leuchtenden Wolke erfüllt zu sein, und im Spektrum traten in auffallender Weise die Linien 4341 und 4686 hervor, die offenbar identisch sind mit den stärksten Ra-Linien dieses Spektralbezirkes. Ob die übrigen Ra-Linien auch vorhanden waren, können wir nicht angeben, da wir nach ihnen nicht gesucht haben, weil unsere Aufmerksamkeit auf die He-Linien gerichtet war. Von diesen war keine Spur zu sehen. Nachdem das Rohr noch einmal mit Wasserstoff gespült war, wurde dasselbe soweit ausgepumpt, daß es durch Teslaströme gerade noch zum Leuchten gebracht werden konnte.

Nach 6 Wochen konnte in diesem Rohre, ohne daß dasselbe wieder erwärmt worden war, Helium nachgewiesen werden.

Durch diesen Versuch scheint uns der Einwand vom „verschleppten" und „okkludierten" Helium unhaltbar geworden zu sein, denn wir kennen keinen Vorgang, bei welchem eine Substanz, trotzdem sie durch Sublimation in den gas- bez. dampfförmigen Zustand übergeführt wird, ein fremdes Gas absolut festhält, um es nachher freiwillig langsam abzugeben. Die Vorstellung, welche sehr wohl geeignet erscheint, die Beobachtungen am Palladium zu erklären, daß nämlich das okkludierte Gas nur langsam aus dem Inneren des Metalles an die Oberfläche diffundieren kann, läßt sich im vorliegenden Falle wohl sicher nicht anwenden.

4. Eine Möglichkeit bliebe allerdings noch übrig, um die vorstehend beschriebenen Tatsachen auch ohne die Annahme einer Umwandlung von Radiumemanation in Helium erklären zu können. Man könnte sich nämlich vorstellen, daß eine kleine Menge von aus den Uranerzen stammenden Heliums bei der Darstellung des Ra mit einem Teile desselben ein Helid gebildet hätte, so daß also das, was man bisher als reines $RaBr_2$ angesehen hat, in Wirklichkeit ein Gemisch von $RaBr_2$ mit einer vielleicht nur ganz geringen Menge eines hypothetischen Helids sein würde. Es wäre nun natürlich denkbar, daß dieses Helid des Radiums sich ohne Zersetzung sublimieren ließe, aber dann müßte man, um das Resultat des obigen Versuches erklären

zu können, annehmen, daß dieselbe Substanz, die trotz der hohen Sublimationstemperatur keine nachweisbare Zersetzung bez. Abspaltung von He gezeigt hat, nachträglich sich ganz unabhängig von der Temperatur zersetzt, und He abgibt, und zwar in derselben regelmäßigen Weise, in der die Bildung der Emanation vor sich geht, denn daß ein inniger Zusammenhang zwischen Radiumemanation und Helium besteht, scheint uns nach allen vorliegenden Versuchen über jeden Zweifel erhaben.

Freiburg i. B., den 20. April 1905.

(Eingegangen 14. Juli 1905.)

13. *Notiz über die verzerrten Bilder, welche durch Radiumbromid auf der photographischen Platte hervorgerufen werden;* *von Georg W. A. Kahlbaum.*

(Hierzu Taf. V.)

Unter ganz ähnlichem Titel: „Einige neue Erscheinungen, welche durch Radiumbromid auf der photographischen Platte veranlaßt werden", veröffentlichte Hr. Josef Petri in Heft 5 dieser Annalen, p. 951. 1905, das am 16. Mai ausgegeben wurde, eine Reihe sehr interessanter Beobachtungen, die er bei der Herstellung radiographischer Aufnahmen von Münzen hat beobachten können. Er hebt dabei hervor, daß seine Bilder besondere Erscheinungen zeigen: „welche bei Bestrahlungen von Münzen u. a. durch Radiumbromid noch nicht beobachtet worden sind."

Statt „beobachtet" würde es besser heißen „veröffentlicht"; denn wie unten gezeigt werden wird, sind mir diese besonderen Erscheinungen bereits seit dem Sommer 1902 bekannt und auch einer Reihe von Fachgenossen privatim vorgewiesen worden. Da sie aber bisher noch nicht veröffentlicht worden sind, konnte Hr. Petri nichts davon wissen. Er war also durchaus im Rechte, wenn er sich selbst auch für den ersten Beobachter hielt, wie denn auch die Priorität der öffentlichen Bekanntgabe und das unabhängige Auffinden dieser interessanten Erscheinung ihm fraglos zusteht.

Ich würde auch das Wort in dieser Angelegenheit kaum ergriffen haben, wenn nicht die von Hrn. Petri angewandte Versuchanordnung denselben zu einem, wie mir scheint, unrichtigen Schlusse verführt und ich nicht selbst seit einiger Zeit, d. h. also vor der Bekanntschaft mit der zu besprechenden Arbeit, ebenfalls die Einwirkung des Magneten, jedoch auf die aktinautographischen Erscheinungen, studiert hätte.

Hr. Petri hat Münzen aus Silber, Nickel und Kupfer, — die sogenannten Nickelmünzen bestehen allerdings auch

aus 75 Proz. Cu und nur 25 Proz. Ni, — auf einer photographischen Platte so angeordnet, daß sie zwar sehr nahe aneinander lagen, sich jedoch nicht direkt berührten. Vier Magnete, die umgekehrt treppenförmig, bei einer Stufenbreite von 2 mm übereinander lagen, waren, der unterste 2,5 cm, von den Münzen entfernt. Auf dem obersten Magneten dienten zwei Holzbrettchen einer Kapsel mit 10 mg Radium als Träger, so daß die Strahlenquelle 3,5 cm über der empfindlichen Schicht sich befand.

Die Expositionszeit dauerte 1 Stunde.

Der Erfolg war, daß: „an dem Magnetende, an Stelle, welche dem Silberstück am nächsten lag, eine dunkle Spitze sichtbar wird". — Diese Spitze möchte ich, da sie sich sonst nie wieder findet, wohl einer Zufälligkeit, vielleicht einem Plattenfehler zuschreiben. Dann aber heißt es weiter: „von der Nickel- zur Kupfermünze hat sich eine Brücke gebildet, und an den am nächsten befindlichen Stellen der Silber- und Kupferstücke einerseits und der Silber- und Nickelstücke andererseits zeigen sich deutlich wahrnehmbare Ausbuchtungen."

Die Versuche werden alsdann wiederholt und variiert, so daß der Hr. Verf. auf p. 956 zu folgendem Schlusse kommt:

„Diese negativen Beweise wie die früheren positiven Gründe mußten zu dem Schluß führen, *daß nur bei gleichzeitigem Vorhandensein der magnetischen Einwirkungen und der thermoelektrischen Ströme die beobachteten Erscheinungen auftreten können.*" Der kursiv gesetzte Teil ist auch in der Originalarbeit in gleicher Weise hervorgehoben.

Nun zeigt meine beifolgende Aufnahme (vgl. Taf. V) in überzeugender Weise das gleiche Phänomen. Sie wurde damals gemacht, um eine von der Société générale des produits chimiques in Paris in den Handel gebrachten Radiographie, die mir wenig gelungen schien, zu ersetzen. Nach diesem Vorbild sind auch die Gegenstände angeordnet. Bestimmt war sie für den in Genf 1902 auf der Versammlung der schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft zu haltenden Vortrag, der jedoch wegen der Frühstücksbedürfnisse meiner Genfer Gastfreunde größtenteils ungehalten bleiben mußte. Später hat mich dann mein Gesundheitszustand verhindert, das gesammelte Material und damit auch diese Versuche bekannt zu machen.

Dieselben wurden in der Weise angestellt, daß die Radiumpille, bestes Gieselsches Bromid, 15 cm über der empfindlichen Schicht, auf der die Gegenstände auflagen, befestigt war. Die Expositionszeit betrug etwa 24 Stunden.

Der Schlüsselring und der Nagel berühren einander und bilden an dieser Berührungsstelle eine Brücke, ganz wie bei den Aufnahmen des Hrn. Petri, die Ausbuchtung, die zu dieser Brücke wird, hat bei dem Nagel eine Ausdehnung von mehr als 1 cm. An dem berührenden Schlüsselring ist dieselbe nur ganz wenig zu bemerken. Der Nagel berührt aber mit seinem Kopf, wie das am Negativ mit der Lupe deutlich wahrnehmbar, auch den größeren Schlüssel. Hier aber findet merkwürdigerweise keine Brückenbildung und keine Verzerrung statt. Beide, Nagel wie Schlüssel, haben so gut wie vollkommen Figur gehalten, nur die rechte Seite des Nagelkopfes ist vielleicht ein wenig verzogen.

Die Differenz der chemischen Zusammensetzung des Schlüsselringes und des Nagels einerseits dürfte wohl kaum so groß sein, um die Annahme des Auftretens thermoelektrischer Ströme, durch die geringe Wärmeabgabe des 15 cm entfernten Radiums hervorgerufen, zu rechtfertigen; und wenn solche wirklich angenommen werden sollten, dürfte andererseits die Zusammensetzung von Nagel und Schlüssel nicht als so vollkommen übereinstimmend vorausgesetzt werden, um hier eine solche wieder gänzlich auszuschließen.

Da außer der erdmagnetischen andere magnetische Kräfte nicht in Betracht kommen, müßte etwaige Wirkung derselben auch an beiden Stellen gleich gesetzt werden.

Ich glaube also, daß die Erklärung des Hrn. Petri: nur bei gleichzeitigem Vorhandensein der magnetischen und der thermoelektrischen Einwirkungen können solche Erscheinungen auftreten, *nicht* zutrifft, bin allerdings *auch nicht* in der Lage, eine anderweite Deutung dieser Erscheinung zu geben.

Basel, Physik.-chem. Laborat. d. Univ., 6. Juni 1905.

(Eingegangen 7. Juni 1905.)

14. *Das Molekularvolum des gelösten Naphtalins; von Carl Forch.*

In einer früheren Arbeit[1]) ist ausgeführt, daß man für Lösungen die molekularen Volumina φ_s bez. φ_w der gelösten Stoffe bez. der Lösungsmittel aus den Dichten berechnen kann, indem man die Messungen an je zwei benachbarten Konzentrationen kombiniert. Während bei den damals behandelten Lösungen das Lösungsmittel in allen Fällen das gleiche — nämlich Wasser — war und die gelösten Stoffe wechselten, sind an anderer Stelle[2]) Bestimmungen der Dichte und Wärmeausdehnung gegeben, bei denen stets der gleiche Körper in vier verschiedenen Lösungsmitteln gelöst war, so daß sich hier der Einfluß der letzteren studieren läßt. Im folgenden soll für diese Lösungen die Berechnung der Molekularvolumina der beiden in den Lösungen vorhandenen Stoffe durchgeführt werden.

Bezeichnen wie früher[1]) m_s und φ_s den Molekulargehalt bez. das Molekularvolumen des gelösten festen Körpers und m_w und φ_w die gleichen Größen des Lösungsmittels jedesmal bezogen auf den in der Lösung vorhandenen Zustand und ein Liter Lösung, so gilt unter der schon früher erwähnten Bedingung, daß in der Lösung beide Stoffe ein selbständiges Molekulardasein führen, die Beziehung:

$$m_s \cdot \varphi_s + w_w \cdot \varphi_w = 1000.$$

Ebenso muß sein:

$$m_s \cdot d\varphi_s + m_w \cdot d\varphi_w = dv,$$

wenn $d\varphi_s$ bez. $d\varphi_w$ die Änderungen von φ_s bez. φ_w für 1^0 Temperaturerhöhung sind, wobei man unter dv die Volum-

1) C. Forch, Ann. d. Phys. **12.** p. 591. 1903.
2) C. Forch, Boltzmann-Festschrift p. 696. 1904.

zunahme eines Liters der Lösung für die gleiche Temperaturzunahme verstehen muß. Auch diese Gleichung enthält wie die erstgenannte zwei Unbekannte, läßt sich also gleichfalls durch Kombination der für zwei benachbarte Konzentrationen geltenden Versuchsdaten lösen.

Tab. I gibt die so berechneten Werte für Naphtalin in Toluol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Äthyläther.

Tabelle I.

m_s	m_w	φ_s	φ_w	$d\varphi_s$	$d\varphi_w$
		Naphtalin in Toluol.			
0,3382	9,0248	123,37	106,18	0,0799	0,1138
0,6248	8,6918	123,31	106,18	0,0882	0,1132
1,0173	8,2360	123,60	106,15	0,0862	0,1134
1,4096	7,7792	123,56	106,16	0,0990	0,1111
1,7721	7,3573				
		Naphtalin in Chloroform.			
0,5385	11,5727	123,50	80,66	0,0804	0,1026
1,1234	10,6772	123,42	80,67	0,0758	0,1032
1,7091	9,7812	123,49	80,65	0,1038	0,0983
2,0422	9,2711	123,35	80,70	0,0958	0,0999
2,6117	8,4008	123,73	80,58	—	—
3,1664	7,5491				
		Naphtalin in Schwefelkohlenstoff.			
0,4853	15,6289	124,67	60,087	0,0919	0,0708
0,9586	14,6469	124,52	60,121	0,1066	0,0698
1,3269	13,8841	124,56	60,121	0,1019	0,0711
1,8752	12,7481	124,07	60,192	0,0969	0,0705
2,3465	11,7767	125,00	60,004	0,0724	0,0761
2,7528	10,9302				
		Naphtalin in Äthyläther.			
0,2990	9,3433	114,3	103,4	0,011	0,165
0,5704	9,0432	115,8	103,0	0,038	0,157
0,8931	8,6813	117,1	103,13	0,002	0,166
1,1985	8,3346	117,43	103,08	0,070	0,157
1,5679	7,9134	117,43	103,08	0,038	0,160
1,8511	7,5905				

Was die Genauigkeit anlangt, welche die berechneten φ und $d\varphi$ beanspruchen dürfen, so sei bemerkt, daß ein Fehler in m_s von beispielsweise 0,1 Proz. in φ_s als ein Fehler von 0,2—0,5 Proz. erscheint, je nach der Konzentration, für welche gerade die Rechnung durchgeführt wird. Weit ungünstiger liegen die Verhältnisse für $d\varphi$; hier kann ein Fehler von 0,5 Proz. in dv als solcher von 12 Proz. in $d\varphi_s$ wiederkehren. Es sind nun aber derartige Fehler bei den Messungen der Dichte und Wärmeausdehnung der hier behandelten Lösungen mit Lösungsmitteln von hohem Dampfdruck und großer Wärmeausdehnung nicht ausgeschlossen.[1]) Sieht man von den $d\varphi_s$ für die Ätherlösungen ab, so wird man die Übereinstimmung der Werte für jedes Lösungsmittel unter sich als recht befriedigend bezeichnen dürfen.

Um das im weiteren nötige Molekularvolum des festen Naphtalins zu bestimmen, wurde dessen Dichte nach der Schwebemethode in Kochsalzlösungen bei 22° ermittelt. Sie ist bezogen auf Wasser von 4° gleich 1,168. Man wird also für 18° 1,170 annehmen dürfen. [Der in der Literatur meist aufgeführte Wert 1,145 ist nicht unwesentlich kleiner. In Kochsalzlösung von dieser Dichte schwimmen aber *vollkommen luftfreie* Naphtalinpartikeln stets.] Aus dieser Dichte erhält man das Molekularvolumen des festen Naphtalins zu 109,4, also bedeutend kleiner als hier in den Lösungen. Berücksichtigt man aber die *Volumkontraktion*, die Naphtalin beim Festwerden wohl infolge der Kristallisation zeigt, so erhält man ein vollkommen anderes Resultat. Die Volumkontraktion hat A. Heydweiller bestimmt, indem er das Volum von festem und unterkühltem flüssigen Naphtalin bei der gleichen Temperatur maß und auf die Erstarrungstemperatur graphisch extrapolierte.[2]) Sie beträgt im Mittel 15,0 Proz. des Volums des schmelzenden Naphtalins.

Denkt man sich das Naphtalin bei 18° gleichsam *ohne Temperaturerhöhung* geschmolzen, indem man seinem Molekularvolum eine der Kristallisationskontraktion entsprechende Ver-

1) Vgl. die Schätzung der Beobachtungsfehler; Boltzmann-Festschrift p. 698 u. 704. 1904.

2) A. Heydweiller, Wied. Ann. 61. p. 538. 1897.

größerung erteilt, so erhält man als Molekularvolum Φ_g' der *so* verflüssigten Phase 125,7, also einen Wert, der nicht wesentlich größer ist, als die in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Toluol gefundenen. Gleichwohl sind diese merklich und wohl auch verbürgt kleiner als Φ_g', bis zu gut 2 Proz. bei Toluol und Chloroform. Die gute Übereinstimmung, die bei Toluol $\pm 0{,}10$ Proz., bei Chloroform $\pm 0{,}09$ und bei Schwefelkohlenstoff $\pm 0{,}16$ Proz. beträgt, spricht dafür, daß es sich hier um Volumverhältnisse handelt, bei denen eine wenn auch geringe Kontraktion eintritt, und zwar scheint diese sich wesentlich auf das Naphtalin und nicht auf die Lösungsmittel zu erstrecken; denn die φ_w weichen von den Φ_w der reinen Stoffe nicht weiter ab, als die Fehlergrenzen gestatten. — Auch die $d\varphi_w$ sind von den $d\varphi$ der reinen Lösungsmittel wenig verschieden.

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse bei Äthyläther; hier nimmt φ_g mit wachsender Verdünnung ab und ist auch bei stärkeren Konzentrationen viel kleiner als bei den anderen Lösungsmitteln. Ein ausgesprochener Gang in φ_w ist nicht nachgewiesen, wohl aber ist hier φ_w von Φ_w merklich — im Mittel 0,3 Proz. — verschieden. Auf die $d\varphi$ ist hier weniger Gewicht zu legen, da die benutzten dv weniger genau sind und graphisch ausgeglichen werden mußten. Gleichwohl erkennt man, daß der Mittelwert für $d\varphi_g$ hier sehr abweicht von den für die drei anderen Lösungsmitteln gefundenen. — Jedenfalls geht aus allem hervor, daß bei Äther die Verhältnisse bei weitem nicht so einfach liegen, wie bei den drei zuerst behandelten Lösungsmitteln und daß die Lösungen von Naphtalin in Äther schon eher an die von schwach dissoziierten Salzen oder Säuren in Wasser erinnern.

Für die Wärmeausdehnung des *festen* Naphtalins war mir in der Literatur kein Wert zugänglich. Es wurde deshalb eine wenn auch nur angenäherte Bestimmung ausgeführt. Versuche nach der Methode des Auftriebes in Wasser führten nicht zu einem befriedigenden Resultate, da es nicht gelang, größere Stücke bez. Mengen festen Naphtalins unter Wasser ohne Verluste vollkommen luftfrei zu erhalten. Es wurde darum die Längenausdehnung eines 25 cm langen Stabes aus Naphtalin mit Spiegel und Skala gemessen. Die fünf endgültigen *Einzel-*

werte weichen im Maximum nur um 4 Proz. voneinander ab, der Mittelwert hat also für die vorliegenden Zwecke ausreichende Genauigkeit. Der Längenausdehnungskoeffizient zwischen 15° und 34° ist gleich 0,0000516, also die Volumausdehnung 0,000 155. Für festes kristallinisches Naphtalin ist also $d\varphi_s = 0{,}017$. Legt man Φ_s' mit 125,7 zugrunde, so kommt man auf 0,019. Am nächsten kommt von den in den Lösungen gefundenen $d\varphi_s$ diesem Werte der in Äther, doch sind — wie schon erwähnt — die zugrunde liegenden dv-Werte zu ungenau, als daß man hieran weitere Schlüsse knüpfen dürfte. Die aus den besseren dv-Werten in Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff gewonnenen $d\varphi_s$ liegen weit höher, aber andererseits sehr nahe bei den für flüssiges reines Naphtalin sich ergebenden Werten der Wärmeausdehnung. Aus den Angaben von Heydweiller, Kopp, Lossen und Zander[1]) erhält man im Mittel, indem man $\varphi_s = 124$ zugrunde legt, für das Intervall 80—100° $d\varphi_{\text{Flüssig}} = 0{,}095$ (etwa).

Eine Übersicht der aus Tab. I folgenden Mittelwerte gibt Tab. II.

Tabelle II.

Mittelwerte.

	φ_s	Φ_s'	$d\varphi_s$	$d\varphi_{\text{Fl.}}$		φ_w	Φ_w	$d\varphi_w$	$d\varphi_{\text{rein}}$
Naphtalin	123,46	125,7	0,0883	0,095	Tol.	106,17	106,18	0,1129	0,1134
	123,49	125,7	0,0889	0,095	Chlf.	80,65	80,69	0,1010	0,1021
	124,56	125,7	0,0939	0,095	CS_2	60,105	60,106	0,0716	0,0703
	114,3 bis 117,4	125,7	0,03	0,095	Äth.	103,1	103,40	0,161	0,1652

Zusammenfassung. In Chloroform, Toluol und Schwefelkohlenstoff gelöstes Naphtalin zeigt Volumverhältnisse, als wäre es bei niederer Temperatur verflüssigt; die Volumina sind in bezug auf gelösten Körper wie auf Lösungsmittel wesentlich additiv und unabhängig von der Konzentration, wie auch früher die spezifischen Wärmen, aus denen der betreffenden Substanzen

1) A. Heydweiller, Wied. Ann. 61. p. 537. 1897; Kopp, Lossen u. Zander nach: Tabellen von Landolt u. Börnstein, 2. Aufl. p. 107. 1894.

sich nahezu additiv berechnen ließen, und die Lösungswärme unabhängig von der Konzentration und bei Schwefelkohlenstoff und Toluol nahe gleich der Schmelzwärme gefunden wurde.[1]) Im Gegensatz steht das Verhalten in Äther; diese Lösungen haben — analog hierzu — von der Konzentration abhängige Lösungswärmen und höhere spezifische Wärmen als den additiv berechneten Werten entspricht.

Darmstadt, Technische Hochschule.

---

1) C. Forch, Ann. d. Phys. 12. p. 209 u. 216. 1903.

(Eingegangen 17. Juli 1905.)

15. *Zur Bestimmung der Gefrierpunkte verdünnter Lösungen (Antwort an Hrn. Meyer-Wildermann);* von *W. Nernst und H. Hausrath.*

Im Jahre 1894 hat der eine von uns[1]) eine Theorie über die Einstellung des Gefrierpunktes verdünnter Lösungen entwickelt, durch welche gewisse Fehlerquellen, die den meisten älteren Bestimmungen anhafteten, aufgedeckt wurden und eine sichere Bestimmung von Gefrierpunkten verdünnter Lösungen wohl erst möglich wurde. Die insbesondere von Abegg[2]) ausgeführten Versuche, welche die Theorie vollkommen bestätigten, wurden später von Hausrath[3]) mit gleichem Ergebnis unter Anwendung von Thermoelementen wiederholt, welche die Schmelz- und Gefriergeschwindigkeit in nächster Nähe des Gleichgewichtes zu messen erlaubten. In einer seiner Arbeit vorangeschickten Übersicht über die bis dahin angewandten Methoden wurde der inzwischen von Hrn. Meyer-Wildermann[4]) gemachte Anspruch, erst die richtige, von der Nernstschen abweichende theoretische Grundlage für einwandsfreie Gefrierpunktsbestimmungen gegeben zu haben, und seine Kritik der Nernst-Abeggschen Messungen zurückgewiesen.

Auf diesen Gegenstand kommt Hr. Meyer-Wildermann in einer kürzlich in diesen Annalen erschienenen Notiz[5]) zurück. Da dieselbe durchaus nichts Neues erbringt, sondern rein polemischen Charakters ist, so glauben wir uns in der Erwiderung der Angriffe, deren Form wir durchaus dem Urteil des Lesers überlassen möchten, möglichst kurz fassen zu sollen.

1) W. Nernst u. R. Abegg, Zeitschr. f. physik. Chem. **15.** p. 681. 1894.

2) R. Abegg, Zeitschr. f. physik. Chem. **20.** p. 220—221. 1896.

3) H. Hausrath, Ann. d. Phys. **9.** p. 522. 1902.

4) Meyer-Wildermann, Zeitschr. f. physik. Chem. **30.** p. 359. 1899; **32.** p. 288. 1900.

5) Meyer-Wildermann, Ann. d. Phys. **16.** p. 410. 1905.

Hr. Meyer-Wildermann schreibt mit Beziehung auf eine Bemerkung des einen von uns[1]), wonach die Geschwindigkeitskonstante für den Schmelz- und Gefrierprozeß als die gleiche angenommen wurde: „Es ist natürlich leicht für Hrn. Hausrath, uns jetzt mitzuteilen, daß auch Nernst seine Gleichung für beide Reaktionen, Eisschmelzen und Eisausscheidung, anwandte und nur die (unberechtigte) Annahme machte, daß beide Reaktionen dieselbe Konstante besitzen"; er behauptet ferner: „Mit keinem einzigen Wort wird von Nernst und Abegg weder im theoretischen, noch im experimentellen Teile Eisausscheidung erwähnt."

Dem gegenüber ist zu bemerken, daß die von Nernst gegebene Gleichung (l. c. p. 682)

$$dt = K(T_0 - t)dz, \tag{1}$$

wie es ja ganz selbstverständlich ist, in der Nähe des Gleichgewichtes, wenn überhaupt, offenbar auf beide entgegengesetzte Reaktionen anwendbar sein muß. Zum Überfluß heißt es aber in den einleitenden Bemerkungen zur Begründung obiger Gleichung: „Dann wird sich t in dem Sinne ändern, daß es sich T_0 nähert, indem entweder festes Lösungsmittel schmilzt oder ausfriert und die damit verbundene Absorption oder Entwickelung von Wärme die Temperatur der Flüssigkeit erniedrigt oder erhöht, je nachdem t über oder unter T_0 liegt."

Wenn Hr. Meyer-Wildermann ferner bemerkt: „Es ist mir unverständlich, wie Hr. Hausrath jetzt wissen kann, was Hr. Nernst 8 Jahre zurückdachte, aber nicht mitteilte, und wie er über Experimente über Eisausscheidung jetzt berichten kann, die 8 Jahre zurück von Hrn. Abegg ausgeführt werden sollten, die zur Zeit aber von Hrn. Abegg nirgends erwähnt wurden", so ist hiergegen wiederum zu bemerken, daß in der erwähnten Arbeit von Nernst und Abegg ausführlich Versuche mitgeteilt wurden, bei denen das Gleichgewicht bald von der einen, bald von der anderen Seite erreicht wurde p. 689 und 690), bei denen es sich also bald um Abscheidung, bald um Auflösung von Eis handelte.

Angesichts der obigen Zitate können wir uns nur fragen,

1) H. Hausrath, l. c. p. 525.

ob denn Hr. Wildermann die Arbeit von Nernst und Abegg, gegen die er sich wendet, überhaupt ernstlich gelesen hat. Unter solchen Umständen sehen wir auch keine Veranlassung, hier auf die oben erwähnte Arbeit von Hrn. Wildermann einzugehen, deren Titel (wörtlich) lautet: „Über die Geschwindigkeit der Reaktion vor vollständigem Gleichgewichte und vor dem Übergangspunkte. Der wahre Sinn des Gesetzes des chemischen Gleichgewichtes heterogener Systeme. Das Gesetz der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen etc.", zumal diese Arbeit, soweit wir sehen, völlig ohne Einfluß auf unsere Anschauungen über die darin behandelten Fragen geblieben ist. Wir lehnen es daher auch ab, um die Fortsetzung einer offenbar zwecklosen und unfruchtbaren Polemik zu vermeiden, auf die sonstigen Einwände des Hrn. Meyer-Wildermann gegen die Zulässigkeit der Formel (1) wie auch gegen Hausraths Versuche und Methoden einzugehen. Dies können wir um so mehr, als auch Raoult[1]), der berufene Altmeister der Kryoskopie, seine letzte Arbeit über diesen Gegenstand der Ausarbeitung einer neuen, sinnreichen Methode widmete zu dem von ihm ausführlich dargelegten Zweck, eine sichere Einhaltung der durch die Nernstsche Theorie vorgezeichneten Versuchsbedingungen zu ermöglichen. Andererseits hat das von Hrn. Meyer-Wildermann bemängelte Meßprinzip, wie die Versuche von Hausrath zeigen, eine Ausdehnung kryoskopischer Untersuchungen auf mindestens die zehnfachen der bisher erreichten Verdünnungen gebracht.

1) F. M. Raoult, Zeitschr. f. physik. Chem. 27. p. 633. 1898.

(Eingegangen 22. Juli 1905.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

G. W. A. Kahlbaum.

Verlag von **Johann Ambrosius Barth** in Leipzig.

Adreſsbuch

der lebenden Physiker, Mathematiker und Astronomen

des In- und Auslandes

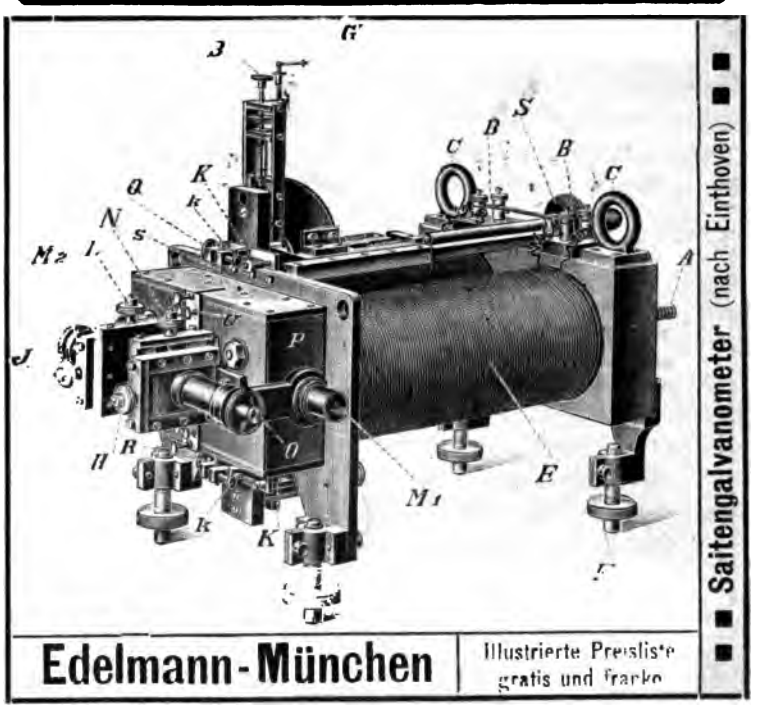
und der technischen Hilfskräfte.

Zusammengestellt von **Friedrich Strobel,** Buchhändler in Jena.

X, 258 Seiten. 1905. M. 7.—, kartoniert M. 7.60.

Die Herausgabe des vorliegenden Adreßbuches bedarf wohl keiner besonderen Begründung; tatsächlich ist auch das Bedürfnis nach einer solchen Zusammenstellung schon vor dem Ende des abgelaufenen Jahrhunderts vielfach geäußert worden. Um denselben zu entsprechen, wurde nach langen Vorarbeiten dieses Buch von dem Buchhändler Strobel in Jena zusammengestellt.

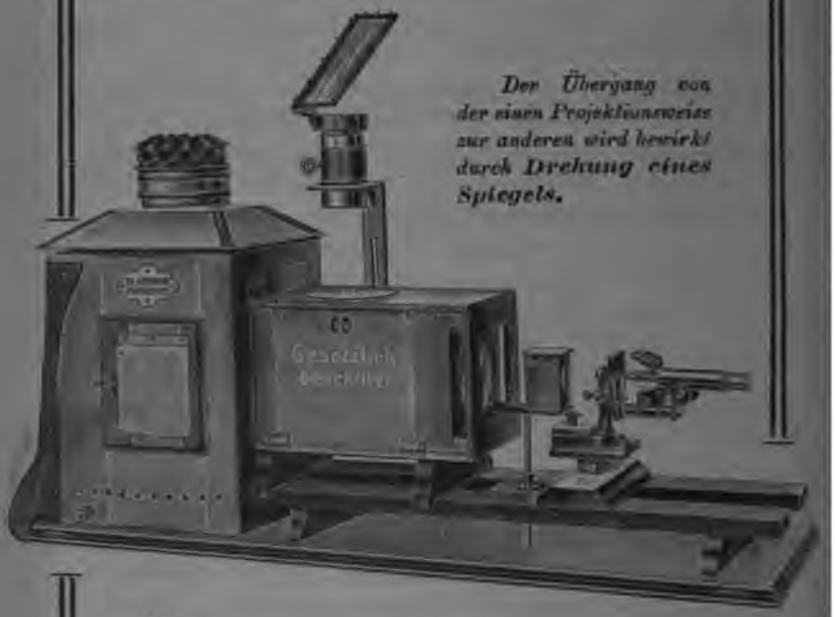
Auf die Zuverlässigkeit der Adressen ist die größte Sorgfalt verwendet worden; nur authentische Quellen aus den letzten drei Jahren wurden benutzt und außerdem an jede Adresse ein Korrekturabzug mit der Bitte um Bestätigung oder Berichtigung gesandt. Alle daraufhin eingelaufenen Antworten sind sorgfältig benützt worden.



Universal-Projektions-Apparat

Ed. Liesegang, Düsseldorf.

Eingerichtet für die Projektion von Glasdiapositiven, Experimenten (horizontal und vertikal), undurchsichtigen Gegenständen (episkopische Projektion), mikroskopische Projektion, ferner für Versuche mit parallelem Lichtstrahlenbündel.



Der Übergang von der einen Projektionsweise zur anderen wird bewirkt durch Drehung eines Spiegels.

Unser

Universal-Projektions-Apparat

ermöglicht es, horizontal und vertikal angeordnete Experimente, Abbildungen aus Büchern, Glasdiapositive, undurchsichtige Gegenstände in beliebiger Reihenfolge zu projizieren, ohne Pause zwischen den einzelnen Darstellungen.

Näheres finden Sie in Liste Nr. 86.

ED. LIESEGANG,
Düsseldorf a. Rh.,
Vollmerswertherstrasse.

Werkstätten für Projektions-Apparate.
Gegründet 1854.

Leppin & Masche

Berlin SO. **Engelufer 17.**

Fabrik wissenschaftlicher Instrumente.

Elektrische Centrifugalmaschine mit regulierbarer Tourenzahl, D.R.G.M. . . M. 185.—

Zählwerk dazu, mehr . . „ 30.—

Athen 1904: „Goldene Medaille".

St. Louis 1904: „Grand Prix".

RICHARD MÜLLER-URI, Braunschweig,

neben der Techn. Hochschule.

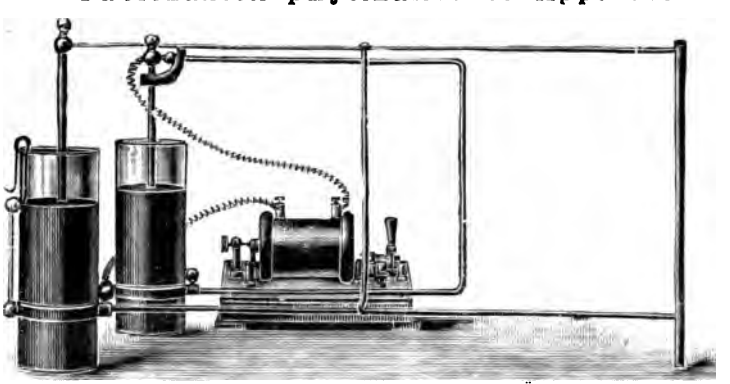
Neueste glastechnische Constructionen. Quecksilber-Bogenlampen. Quecksilberlicht-Röhren. Lichtelektrische Apparate. Thermometer für flüssige Luft. Elektroskope. Braun'sche Röhren. Stromdemonstrationsapparat D. R. G. M. Wärmeleitungsapparat D. R. G. M. Original-Vacuumscala etc. etc.

Paul Gebhardt Söhne

Mechaniker und Optiker

Berlin C., Neue Schönhauserstr. 6

Fabrikanten physikalischer Apparate



Demonstrationsapparate aller Fächer. Apparate nach Lodge, Tesla und Hertz. Einfache Instrumentarien zur Demonstration stehender elektrischer Wellen und der singenden Bogenlampe. Gangbares Modell des Kontrollers b. elektr. Straßenbahnen.

Neueste Preisliste 16 mit

ca. 4000 Nummern und ca. 1900 Illustrationen gratis und franko.

Grand Prix und Gold. Medaille Weltausstellung St. Louis 1904.

Ehrhardt & Metzger Nachf. (Inhaber: K. Friedrichs.)

— Darmstadt. —

Fabrik und Lager chemischer, elektrochemischer und physikalischer Apparate und Gerätschaften.

Komplette Einrichtungen chemischer und physikalischer Laboratorien. Mikroskopische Utensilien. Sterilisierungsapparate. Brutschränke. Resistenzglas. Weber'sches Glas. Jenaer und Böhmische Glaswaren.

Spezialapparate für Elektrochemie und Physik.

Mechanische Werkstätten. Tischlerei.

Chemikalien erster Firmen zu Originalpreisen.

Vielfache Auszeichnungen. — Export nach allen Weltteilen.

Otto Wolff, Werkstatt für elektrische Messinstrumente.

Berlin W., Carlsbad 15.

Spezialität seit 1890

Präcisions-Widerstände a. Manganin

nach der Methode der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

(Vergl. Zeitschrift für Instrumentenkunde, Juli 1888, Januar 1889, Nov.-Dezember 1890.)

Normal-Widerstände von 0,1001—10000 Ohm. — Abzweig-Widerstände von 1—0,0001 Ohm mit Ferrolenum- oder Luftkühlung, für Spannungsmessung bis 5000 Amp. — Thomsen, Wheatstone'sche Brücken. Thomson'sche Doppelbrücken für alle Messbereiche, mit Stöpsel- oder Kurbelschaltung, in jeder gewünschten Ausführung. — **Kompensations-Apparate** für genaue Spannungsmessung in 6 Modellen. — **Normal-Elemente**, beglaubigt von der Physik.-Techn. Reichsanstalt. — Sämtliche Widerstände auf Wunsch als Präcisionswiderstände beglaubigt. — Verkaufslager von Manganin-Draht und -Blech von der Isabellenhütte in Dillenburg.

— *Illustrierte Preisliste.* —

W. APEL, Universitäts-Mechaniker, Inh. Dr. M. APEL.

Geschäftsgründung 1868. **Göttingen.** Geschäftsgründung 1868.

Chemische und physikalische Apparate.

— *Spezialitäten:* —

Rauchgasapparate, Calorimeter zur Bestimmung des **Brennwertes** der verschiedenen Brennstoffe und von **Gasen**, nach **Ferd. Fischer.**

Thermometer nach **Ferd. Fischer.** (Taschenbuch für Feuerungstechniker.)

Apparat z. Bestimmung d. Dielektricitätsconstanten nach **Nernst.** (Zeitschr. f. physik. Chemie. XIV, 4.)

Totalreflectometer nach **Kohlrausch.**

Demonstrationsapparate n. **Behrendsen** und **Grimsehl.**

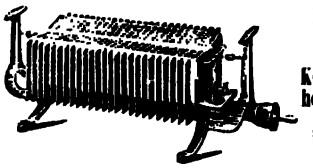
Krystallmodelle aus **Holz** und **Glastafeln** nach **Klein, Naumann** und **Rose.**

Milchprüfungsbestecke nach **Tollens.**

Gülcher's Thermosäulen mit Gasheizung.

Vorteilhafter Ersatz für galvanische Elemente.

Konstante elektromotorische Kraft.



Keine Dämpfe kein Geruch.

Keine Polarisation, daher keine Erschöpfung.

Geringer Gasverbrauch.

Hoher Nutzeffekt.

Betriebsstörungen ausgeschlossen.

Alleiniger Fabrikant: Julius Pintsch, Berlin O., Andreasstr. 72/73.

!! Selen-Zellen und -Apparate für Telephonie ohne Draht !!

sowie sämtliche elektrophysikalische Demonstrations-Apparate liefern

CLAUSEN & v. BRONK, Berlin SO. 26, Reichenbergerstr. 36.

Man verlange gratis und franco illustr. Preisliste.

Fabrik-GG Marke.

Emil Gundelach,

Gehlberg in Thüringen.

Glasgeräte und Apparate

für

wissenschaftlichen und technischen Gebrauch.

Welt-ausstellung St. Louis höchste Auszeichnung Grand Prix.

= Glasröhren. =

Elektrische Vakuum-Röhren

nach Geißler Crookes. Puluj, Tesla, Moore usw.

Röntgen-Röhren.

(Bis jetzt über 4000 Röntgen-Röhren geliefert.)

Die Firma besteht seit 1852.

A.E.G.-Funken-Induktoren

für jede gewünschte Funkenlänge.

Quecksilber-Turbinen-Unterbrecher

für Gleichstrom

mit veränderlicher Unterbrechungszahl.

Funken-Induktor.

Quecksilber-Turbinen-Unterbrecher

für Wechselstrom mit Synchronismus-Anzeiger.

Der Apparat kann als **Wechselstrom-Gleichstrom-Umformer** benutzt werden, zum Laden von Akkumulatoren aus Wechselstromnetzen usw.

Röntgen-Röhren.

Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft

BERLIN.

Dr. Schleussner's Trockenplatten

erfreuen sich auch in wissenschaftlichen Kreisen wegen ihrer hohen **Empfindlichkeit** und **Gleichmässigkeit** einer allgemeinen Beliebtheit.

Spezialitäten: Momentplatten für Astronomische und Röntgenaufnahmen, für Aufnahmen fliegender Geschosse, Microphotographie und Spectralphotographie. — **Orthochromatische** Platten, **Abziehplatten** für Lichtdruck, Celluloïdfolien. — **Rollfilms** für Tageslichtcameras.

Trockenplattenfabrik a. Actien

Dr. C. Schleussner, Aktiengesellschaft in **Frankfurt a. M.**

Koch & Sterzel, Fabrik elektrischer Apparate

Dresden-A.,

Zwickauerstrafse 42

Resonanz-Transformatoren (Funken-Transformatoren)

(s. Annalen IV. Folge Band 14.

Laboratoriums-Transformatoren m. vielfach. Spannungsunterteilung f. alle Nieder- u. Hochspannungen bis 200 000 Volt. Hochspannungs-Gleichrichter. Funkeninduktoren bis 150 cm Schlagweite. Komplette Röntgen-Einrichtungen. Wechselstrom-Gleichrichter System Koch.

Doppelwandige Glasgefäße, Pentanthermometer

bis — 200° C. zur flüssigen Luft,

Quecksilberluftpumpen, Röntgenröhren, ff. Glasschliffe, Marconiröhren usw.

St. Louis 1904 empfehlen goldene Medaille.

R. Burger & Co., Berlin N. 4, Chausseestr. 2 E.

Präcisions-Uhr- und Laufwerke.

sowie **Räder, Triebe, Zeigerwellen, schräge Triebe und Zahnstangen**

tertigt als Specialität

OTTO LINDIG, Glashütte, Sa.

Günther & Tegetmeyer, Braunschweig.

Werkstatt für wissenschaftliche und technische Präzisions-Instrumente.

Weltausstellung St. Louis 1904 Goldene Medaille.

Transportable Apparate zur Beobachtung der atmosphärischen Elektrizität nach **Exner**. Elektroskope mit innerer Isolation aus Bernstein, Natriumtrocknung und Einrichtung zum parallaxenfreien Ablesen (D.R.G.M.). Apparate zur Messung der Elektrizitätszerstreuung in der Luft. Zambonische Säulen. Hochspannungs-Taschenkästen (D.R.G.M.). Instrumentarien zur Bestimmung der Radioaktivität von Luft- und Bodenproben. Quadrantenelektrometer. Aktinometer (Nenkentinktion). Wasserstoffsuperoxydindikatoren nach **Elster** und **Geitel**. Hochspannungselektroskope (**Braun**sches Prinzip) mit innerer Isolation und Natriumtrocknung nach **Elster** und **Geitel**. Transportable Elektronen-Aspirationsapparate nach **Ebert** nebst Zusatzkondensatoren zur Bestimmung der Ionengeschwindigkeiten und des elektrischen Leitvermögens der Luft nach der Methode **Mache**. Kondensatoren nach **Harms** zur Bestimmung der Kapazitäten von Elektrometern.

Julius Peters, Berlin NW. 21, Thurmstr. 4.

Polarisations-Apparate

in allen Konstruktionen für wissenschaftl. u. technischen Bedarf.

Neu! *Neu!*

Calorimeter

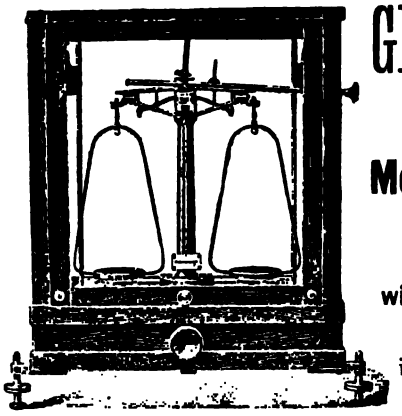
nach **Berthelot-Mahler**, verbessert nach **Dr. Krecker** (gesetzlich geschützt).

Alt, Eberhardt & Jäger, Ilmenau i. Th.

Eigene Hohlglashütte, Lampenbläserein, Glasschleifereien, Holzwarenfabrik, Thermometerfabrikan, Präzis.-mechanische Werkstatt, Klempnerei, Schriftflaschenmalerei und Emaillieranstalt.

Glasapparate, Instrumente und Utensilien für wissenschaftlichen Gebrauch und in jeder Ausführung. Hohlglas aller Art.
Einrichtung für Laboratorien an Lehranstalten, Universitäten usw.
Elektrolytische Apparate für Demonstrations- und praktischen Gebrauch.
Elektrische Röhren jeder Art, auch nach besonderen Angaben. Dewargefäße. Apparate für Pflanzenphysiologie.
Standgefäße aller Art für Präparate usw.
Chemische Thermometer, tief- u. hochgradig (bis 550° C.), Ia. fein geeicht, a. widerstandsfähigem, weißbelegtem Glase, gut ablesbar.
Thermometer aller Art und für jeden Zweck.
Glasgefäße aus Spiegelglas für mikroskopischen, spektralanalytischen und speziellen Gebrauch, widerstandsfähig gegen Wasser, Alkohol und Säuren.
Genaueste Anfertigung. Nachprüfung in eigenen Laboratorien.
400 Arbeiter.

Glasapparate, Glaskörper, Glasplatten usw. nach besonderen Angaben.



GEORG WESTPHAL,
Celle (Hannover).
Mechanisches Institut
(gegründet 1860).

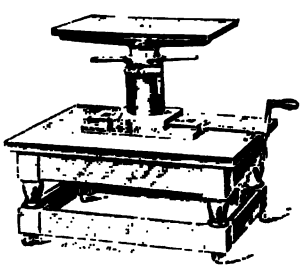
Wagen und Gewichte für wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke

in vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen.

Wegelin & Hübner, A.-G., Halle (Saale)
Maschinenfabrik und Eisengiefserei

liefern in vorzüglichster Ausführung:

Gestelle für den Halbring-Elektromagnet
nach Dubois, konstruiert von **Professor Dr. Dorn** in **Halle.**



auf fahrbarem Eichenholztisch.

Ermöglichen feine Einstellung horizontal u. vertikal, sowie Drehung des Magneten um eine Vertikalachse.

Besonders zweckmäßig für magneto-optische Beobachtungen.

Weiter: **Filterpressen, Extraktions-Apparate, hydraulische Pressen** und **Eismaschinen** für **Laboratorien.**

Offerten auf gefl. Anfragen.

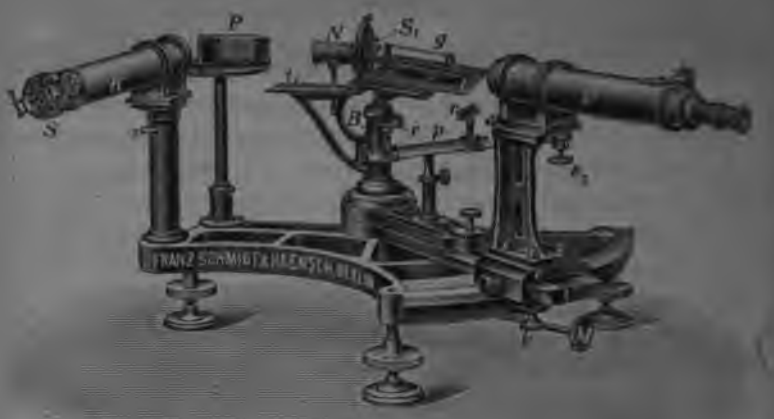
Neu! Man verlange gratis und franko die illustrierte Spezialliste über

Glimmlicht-
nach Dr. E. Gehrcke.

Oscillograph

System Ruhmer. D.R.P.

Ruhmer. Physikalisches Laboratorium. **Berlin S.W. 48**



Interferenzspektroskop n. Lummer-Gehrcke, geliefert an die Physikal.-techn. Reichsanstalt.

Neue optische Spezialinstrumente

empfehlen

Franz Schmidt & Haensch, Berlin S. 42,

Prinzessinnenstraße 16.

Preislisten kostenlos.

STRASSER & ROHDE,

Glashütte i. S.

Werkstätten f. Präzisionsuhrmacherei und Feinmechanik. Gegründet 1878.

Weltausstellung Paris 1900 Goldene Medaille. Deutsche Städteausstellung Dresden 1903 1. Preis.

Spezialität: **Präzisionspendeluhren.**

Ausführung von **Uhrwerken u. Apparaten** für wissenschaftliche und technische Zwecke. Wärmeofenregler $^1/_{100}$—$^1/_{500}$ mm direkt. Ablesg.

Verlag von **Joh. Ambr. Barth** in Leipzig.

Gibbs, J. Willard, Elementare Grundlagen der statistischen Mechanik, entwickelt besonders im Hinblick auf eine rationelle Begründung der Thermodynamik. Deutsch bearbeitet von Dr Ernst Zermelo (Privatdozent an der Universität Göttingen). 8°. XVI u. 216 S. broch. Mk. 10.—, geb. Mk. 11.—

Präcisions-Reisszeuge

Astronomische Uhren, Compensationspendel.

Clemens Riefler

Fabrik mathemat. Instrumente

Nesselwang u. München.

Gegründet 1841.

Grand Prix: Paris 1900 St. Louis 1904

Illustrirte Preislisten gratis.

Ferdinand Ernecke

Mechanische Präzisions-Werkstätten

Hoflieferant Sr. Majestät des Deutschen Kaisers.

Berlin-Tempelhof,

Ringbahnstraße 4.

Einrichtungen vollständiger physikalischer und chemischer Kabinette und Laboratorien.

Kostenanschläge auf Wunsch.

Physikalische Apparate.

Projektions-Apparate.

Neu!

Differential- und Doppel-Thermoskop nach Kolbe.

Universal-Schul-Projektions-Apparat Type „NOR".

Langjährige Spezialität: Starkstromschalttafeln u. fahrbare Schalttische für Stromstärke und Spannungsregulierung.

Die **Elektr.-Gesellschaft Gebr. Ruhstrat, Göttingen**

fabriziert als Spezialität:

Laboratorium-Widerstände und Meßapparate.

Widerstände für Projektionslampen.
Widerstände für Theaterbeleuchtung.
Graphit- und Glimmer-Widerstände.
Schiefer- und Porzellan-Widerstände
in den verschiedensten Ausführungen für alle Zwecke.

Tausende im Gebrauch.

Man verlange Preislisten und Spezialofferten.

F. Sartorius, Göttingen.

Mechanische Werkstätten zu Göttingen und Rauschenwasser.

Waagen und Gewichte

für wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke.

Specialität:

Analysenwaagen

nur eigener bewährtester Construction.

Man verlange ausdrücklich Original-Sartorius-Waagen, da Nachahmungen in den Handel gebracht werden.

Sartorius' neuer Wärmekasten

zum Brüten von Bacillen und zum Einbetten mikroskopischer Präparate in Paraffin für beliebiges Heizmaterial, unabhängig von Gasleitung, mit vielfach prämiirter Wärmeregulirung.

Patentirt in Deutschland, England, Belgien, Oesterreich-Ungarn etc.

Auf allen beschickten Ausstellungen prämiirt, zuletzt Weltausstellung Brüssel, Diplom d'honneur und Preis 500 Frs., für beste Construction in Feinwaagen.

Kataloge in 3 Sprachen gratis und franco.

Vertreter in allen Ländern.

KRÖPLIN & STRECKER,

Hamburg-Altona, am neuen Pferdemarkt

haben als Specialität: **Funkeninduktoren**

ferner: **Demonstrationsapparate für Universitäten und Schulen. Tesla-Apparate. Röntgen-Apparate. Apparate nach Hertz, Lodge und Lecher.**

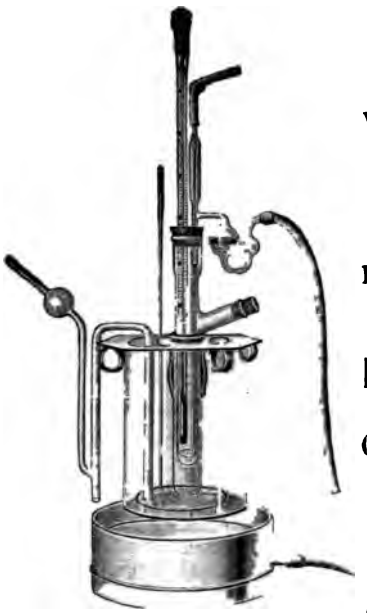
Stationen für Funken-Telegraphie.

Messinstrumente. Zündinduktoren. Technische Artikel für Industrie und Sport. Funkenvisirung.

Ausarbeitung und Fabrikation von Neuheiten.

A. Haak, Jena.

Glastechnische Werkstätten.



Thermometer
für
Wissenschaft und Technik,
von —200 bis +575°.

Barometer
mit constantem Nullpunkt,
eigene Construction.

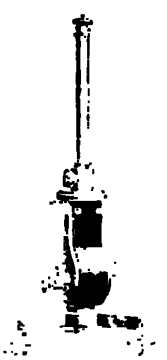
Elektrische Apparate u. Röhren
nach
Geissler, Crookes, Hittorff, Röntgen, Puluj, Hertz, Lenard.

Volumetrische Messinstrumente.

Illustrirte Preislisten zu Diensten

KEISER & SCHMIDT, Berlin N.,

Johannisstrafse 20.



Neues hochempfindliches Spiegelgalvanometer, Präzisionswiderstände. Meßbrücken. Kompensationsapparate. Präzisions-Ampère- und Voltmeter für Laboratorien und Schalttafeln. Galvanometer, Funkeninduktoren, Kondensatoren. Rubenssche Thermosäulen, Pyrometer bis 1600° C., Elemente.

SIEMENS & HALSKE A.-G.

Wernerwerk, Berlin-Westend,

früher Berliner Werk, Berlin SW., Markgrafenstr. 94.

Präzisions-Wattmeter, -Voltmeter und -Amperemeter für Wechselstrom. Meßeinrichtungen zur Bestimmung der Induktionskonstanten und des Energieverlustes von Wechselstromapparaten. Präzisionsnormale der Selbstinduktion. Zeiger-, Spiegel- und Panzergalvanometer. Meßbrücken, Kompensationsapparate, Zweigwiderstände, Dekadenwiderstände, Kondensatoren.

Unger & Hoffmann, Aktien-Gesellschaft.

Gegründet 1878 **DRESDEN-A. 16** Gegründet 1878

Projektionsapparate

für wissenschaftliche Zwecke, für Schulen, Lehranstalten, öffentl. Vorträge.

Sämtl. Gebrauchsartikel für Projektion.

Alle Lichtquellen. Laterndiapositive in reichster Auswahl.

Preislisten und fachmännische Auskunft jederzeit zu Diensten.

Induktoren und Funkentransformatoren

D. R.-P. System Klingelfuss

von bisher **unerreichter Leistungsfähigkeit und Dauerhaftigkeit, von 10—150 cm Funkenlänge.** Wir bauen die Induktoren für **langsame, mittlere und schnelle Eigenschwingungen** entsprechend der Formel $\tau = 2\pi\sqrt{C L}$. Besonders **leistungsfähige Induktoren von 10 cm Funkenlänge** an, zum Laden von **Kondensatoren.**

Universal-Induktoren für physikalische Institute.

Neu! Mechanischer Unterbrecher von hervorragender Leistungsfähigkeit.

Fr. Klingelfuss & Co., Basel (Schweiz)

Licenzinhaber für Frankreich **J. Carpentier, Paris.**

Illustrierte Preisliste auf Wunsch zu Diensten.

HANS BOAS BERLIN O.

Elektrotechnische Fabrik — Krautstraße 52

Quecksilber-strahl-Unterbrecher

Neueste vollkommenste Bauart

Neueste vollkommenste Bauart

E. DUCRETET

PARIS — 75, rue Claude-Bernard — PARIS.

Grands-Prix — Paris 1889 — Anvers 1894 — Bruxelles 1897 — Paris 1900 — St. Louis 1904 — Liège 1905

Expositions Universelles

Cabinets de physique complets.

Appareils de Mesures électriques.

Télégraphie sans fil Popoff-Ducretet garantie pour les grandes distances. **Téléphone haut-parleur R. Gaillard**, type 1905, R. G. et E. D. Matériels complets Rayons X filmigen, et courants de haute fréquence.

Photothéodolites de M. le Colonel Laussedat.

Catalogue Général, 4e édition, Physique générale, 3 fr.

ARTHUR PFEIFFER,

Wetzlar O.

Werkstätten für Präzisionsmechanik und -Optik.

— Gegründet 1890. —

Alleinvertrieb und Alleinberechtigung zur Fabrikation der

Patent-Geryk-Öl-Luftpumpen

in Deutschland.

Komplette Pumpeinrichtung für Hand- und Motorbetrieb (1/8 P.S.).

Durch Patente und Gebrauchsmuster geschützt.

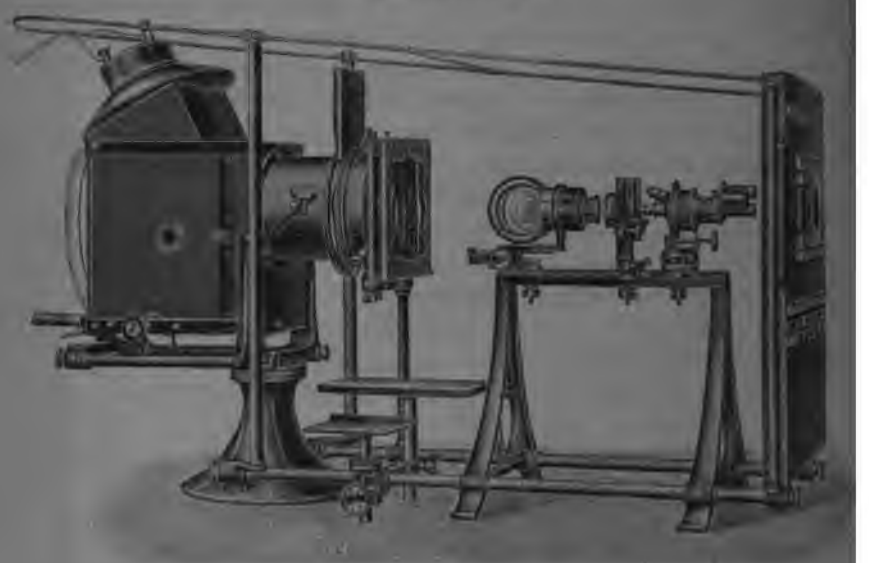
Jederzeit, ohne Vorbereitung, zum Gebrauch fertig.

Die Geryk-Pumpe ist die denkbar **einfachste** und **betriebssicherste** Konstruktion aller Flüssigkeitspumpen und gibt **nach Jahren** noch die **unveränderte** Leistung, wie sie von keiner ähnlichen Konstruktion erreicht wird.

E. LEITZ

Optische Werkstätte

Wetzlar.



Universal-Projektionsapparat

für diaskopische, mikroskopische und episkopische Projektion.

Mikroskope

Mikrotome und mikrophotographische Apparate.

Zweiggeschäfte:

Berlin NW., Luisenstr. 45. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 64.

St. Petersburg, Woskressenski 11.

New York, 30 East 18th Str. **Chicago**, 32—38 Clark Str.

Vertretung für **München**: Dr. **A. Schwalm**, Sonnenstr. 10.

Universal-Induktorium

nach Wydts

Beschreibung und Kostenanschlag
wird auf Wunsch zugesandt.

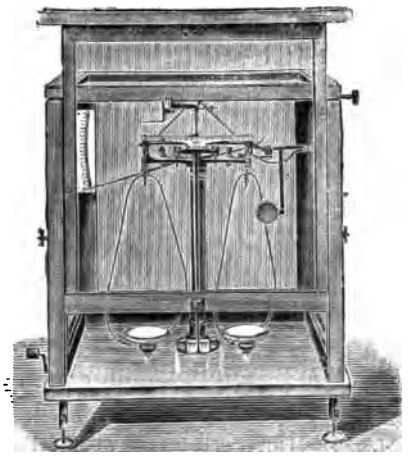
ED. LIESEGANG
Düsseldorf-Unterbilk.

Spezialfabrik für Projektionsapparate und Funkeninduktoren.

PAUL BUNGE
HAMBURG, Ottostrasse 13.

Nur erste Preise auf sämmtlichen beschickten Ausstellungen.

Bruxelles 1897 — Diplome d'honneur und Extra-Ehrenpreis von Fr. 500.–, Weltausstellung Paris 1900 – Grand Prix. Weltausstellung St. Louis — Grand Prix.



Mechanisches Institut,
gegründet 1866.

Specialität:

Physikalische und analytische Waagen

in garantirt vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen.

Schnellstschwingende
Waagen für Chemiker.

Preislisten in Deutsch, Französisch und Englisch kostenfrei.

MAX KOHL, Chemnitz i.

Werkstätte für Präzisionsmechanik,

liefert als langjährige Spezialität:

Physikalische und **chemische Einrichtungsgegenstände** für Schulen, wie
mentiertische n. Prof. Dr. Weinhold u. Prof. Arendt, **Fensterverdunkelu**
lichtverdunkelungen für Elektromotor- u. Handbetrieb, **Absaugmischen** mit
lehnungsstuhen **Wandtafelgestelle, Projektionsrollschirm** mit oder ohne Elektr

Vollständige Einrichtungen von physikalischen und chemischen A

in gediegener, zweckmäfsiger Ausführung.

Derartige komplette Einrichtungen wurden jetzt u. a. für das I. Chemische Institut d
Berlin, Hofmann-Haus Berlin, Laborat. f. angew. Chemie der Universität Leipzig, Phy
Universität Leipzig, Ecole d. Mines du Hainaut, Mons (Belgien), Kammerschule Ky
Technolog. Institut Tomsk (Sibirien), höhere Masch.-Bauschule Stettin u. v. a. m.

Im Auftrage des Reichs-Kommissars habe ich den Hörsaal der Deutschen Unterricht
St. Louis für das Preuß. Kultus-Ministerium ausgestattet. Prämiert mit dem

Neu!

Koh

Megadi

(...tisch

Apparat zur
im auffallen
allenden Licht
projektion, zu
mehrfarbige Pr
Polarisation
analyse, Inte
Imagina d

Vollkommenster Apparat der Gegenwart. ✻ **Man verlange Spezial-P**

MAX KOHL, Chemnitz i. S.

Arbeits-(Praktikanten-)Tische

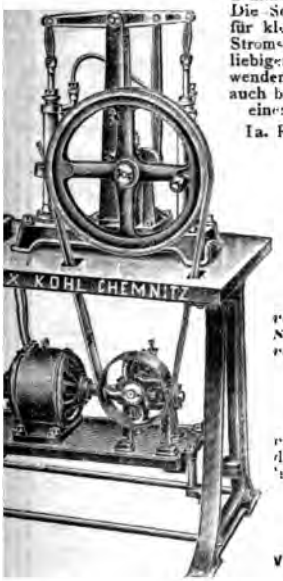
in allen möglichen Ausführungen,

ganz den jeweiligen örtlichen Verhältnissen angepaßt.

›erimentier-Schalttafeln

ıstalten und Laboratorien, als Wandtableau und in ıarer Tische ausgeführt, gestatten die Verwendung **s städtischer Centralen bis 110, 160, 220 Volt und) Amp.** für alle im Experimentalunterricht vorkommende Arbeiten. Die Schalttafeln sind für kleine und große Stromstärken bei beliebigen Spannungen von 0,3 bis 110 resp. 220 Volt zu verwenden. Höhere Spannungen als wie eingestellt, treten auch bei Stromunterbrechung nicht auf. — Es ist damit also einem wirklichen, lang gefühlten Bedürfnis abgeholfen.

Ia. Referenzen. ***Man verlange Spezial-Prospekt!***



D. D. Thermoskope nach Kolbe

in neuester, verbesserter Ausführung.

Neu! Öl-Luftpumpen Neu!

mit Teleskopkolben. System Kohl. D.R.P.

Die Pumpe verdünnt bis auf 0,0003 mm und ***verspritzt während des Pumpens kein Öl! Sie eignet sich vorzüglich zum Auspumpen von Röntgen-Röhren.***

Man verlange Spezial-Prospekt!

Neu! Spinthariskope Neu!

mit Phosphoreszenzschirm und einer kleinen Menge Radiumbromid und beweglichem Zeiger, um die außerordentlichen spontan aktiv abgespaltenen α-Radiumstrahlen anzuzeigen.

Preis M 12.— , 28.—.

Radiumbromid

von überraschender Wirkung; chemisch rein.

Preis auf Anfrage.

Weltausstellung St. Louis 1904: Höchste Auszeichnung

Grand Prix und **Goldene Medaille,**

der Sonder-Ausstellung des Königl. Unterrichtsministeriums für Schulen und der Regierung ausgestellte Einrichtung eines physikalischen Hörsaals, Autor: Prof. Dr. Deutscher Universitäts-Ausstellung. Außerdem wissenschaftliche Instrumente

Diplom der Ausstellung der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, Düsseldorf 1898

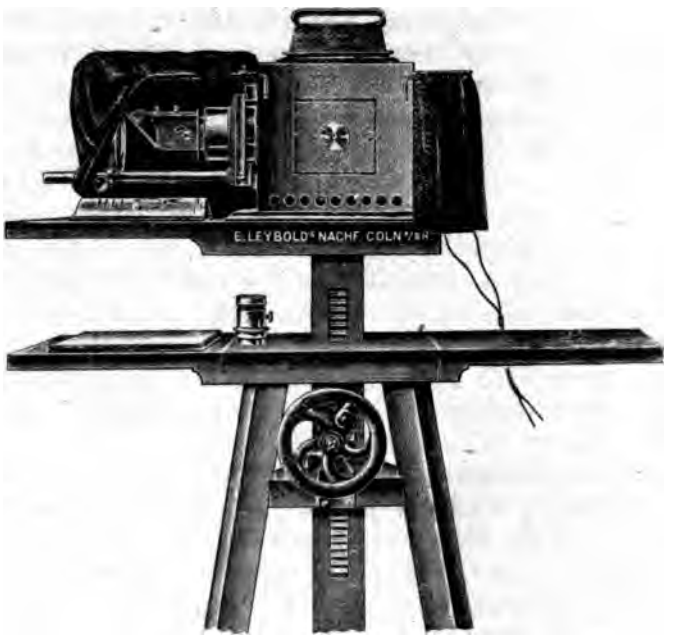
Goldene Medaillen Leipzig 1897, Weltausstellung Paris 1900, Aussig 1903, Athen 1904

Illustrierte Preisverzeichnisse, Beschreibungen, Referenzen usw. gratis und franko.

E. Leybold's Nachfolger, Cöln

Neuer episkopischer Ansatz zu unserem Universal-Projektionsapparat

D.R.G.M.



ermöglicht auf einfachste Weise die Projektion von liegenden oder aufrecht stehenden undurchsichtigen Gegenständen, Zeichnungen, Präparaten und dergl.

Durch diesen neuen Zusatzapparat ist unser

Universal-Projektionsapparat

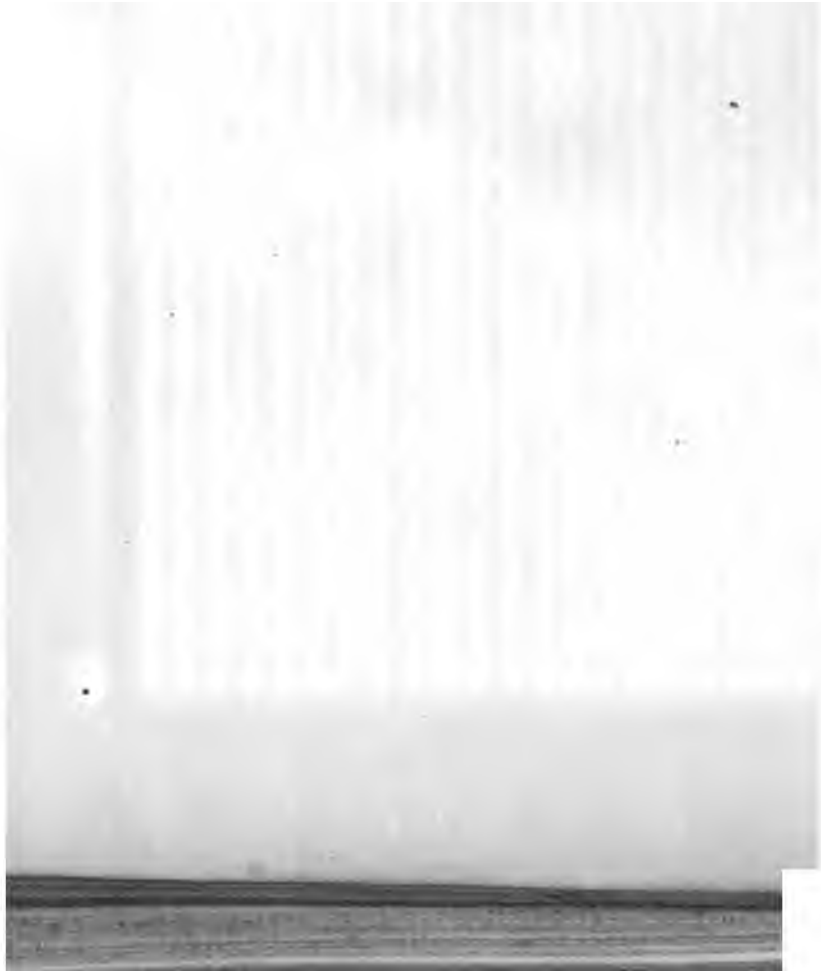
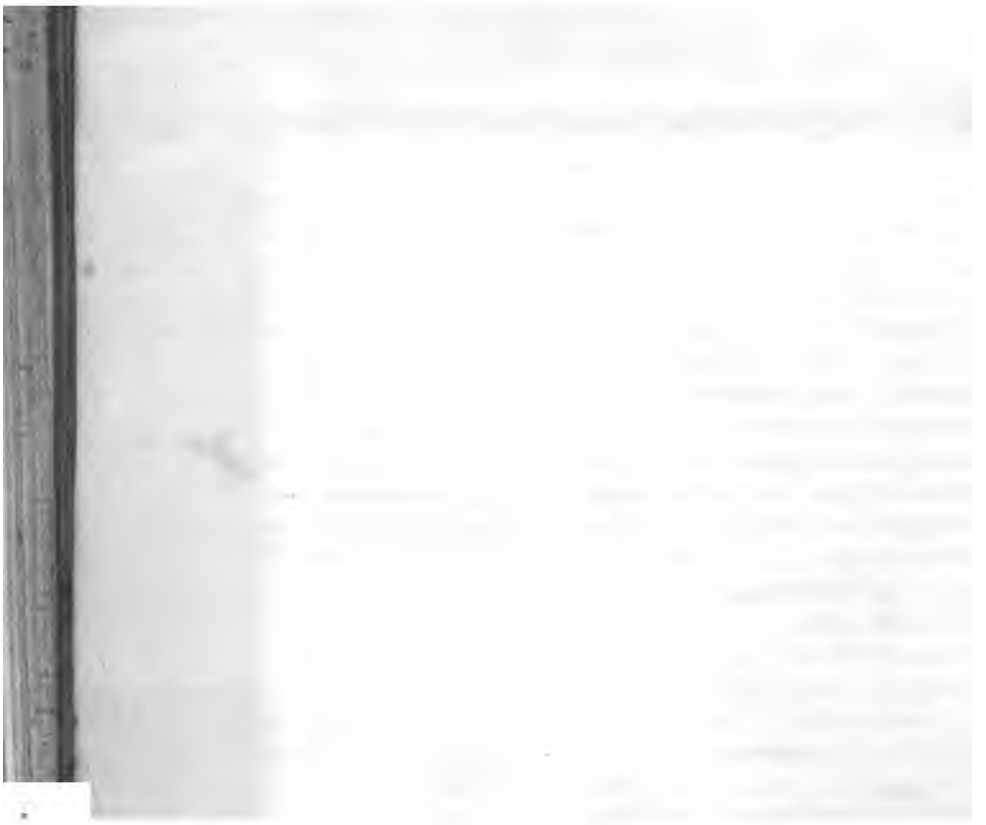
so weit vervollständigt, dafs er sämtliche Vorlesungsversuche bei mäfsigen Anschaffungskosten ermöglicht.

Unser Universal-Projektionsapparat ermöglicht die Projektion von Glasbildern, chemischen und physikalischen Versuchen, undurchsichtigen Gegenständen, mikroskopischen Präparaten, und dient ferner zu Versuchen über Spektralanalyse, Interferenz, Beugung, Polarisation und Doppelbrechung durch einfaches Auswechseln von Ansätzen ohne Zuhilfenahme einer optischen Bank.

Diesen Universal-Projektionsapparat haben wir in den letzten 3 Jahren an über 100 Institute geliefert. Zahlreiche Anerkennungen.

Universal-Stativ für Projektionsapparate mit Verlängerungsplatten. Dieselben können nach Wahl an der oberen oder unteren Mittelplatte des Stativs befestigt werden (siehe Figur).

Illustrierte Special-Liste über Projektionsapparate wird auf Wunsch zugesandt.

Alleinige Inseratenannahme durch: Max Gelsdorf, Leipzig-Gohlis, Böhmestr. 9.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.